

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-10237(P 2000-10237A)

(43)【公開日】

平成12年1月14日(2000.1.14)

Public Availability

(43)【公開日】

平成12年1月14日(2000.1.14)

Technical

(54)【発明の名称】

記録材料

(51)【国際特許分類第7版】

G03C 1/498 504

【FI】

G03C 1/498 504

【請求項の数】

4

【出願形態】

FD

【全頁数】

31

【テーマコード(参考)】

2H123

【Fターム(参考)】

2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB30 BA00
BA14 BB00 BB03 BB12 BB25 CB00 CB03

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 10237 (P2000 - 10237A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 January 14 days (2000.1.14)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 January 14 days (2000.1.14)

(54) [Title of Invention]

RECORDING MATERIAL

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G03C 1/4 98 504

[FI]

G03C 1/4 98 504

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

31

[Theme Code (For Reference)]

2 H123

[F Term (For Reference)]

2 H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB30 BA 00 BA 14 BB00
BB03 BB12 BB25 CB00 CB03

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

JP2000010237A

2000-1-14

特願平10-186933

Japan Patent Application Hei 10 - 186933

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成10年6月17日 (1998. 6. 17)

1998 June 17 days (1998.6. 17)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005201

000005201

【氏名又は名称】

[Name]

富士写真フイルム株式会社

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma 2 10

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

戸田 悟

Toda Satoru

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

平野 茂夫

Hirano Shigeo

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Inside of Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City
Nakanuma 2 10 Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693)

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100082865

100082865

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

石井 陽一 (外1名)

Ishii Yoichi (1 other)

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

画像形成前後の保存性、取り扱い性に優れ、高

It is superior in storage property、 handling property ..

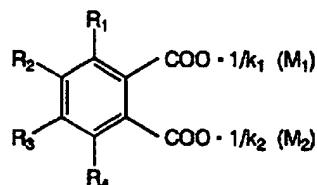
画質、冷黒調の画像を与える記録材料、特に熱現像感光性記録材料を提供する。

【解決手段】

有機カルボン酸銀塩と還元剤とハロゲン化銀とラテックスを用いたバインダーとを含有する熱現像感光性記録材料(感熱記録材料においては有機銀塩と還元剤とを含有)に対し、下記一般式(I)で表される化合物および/またはその前駆体を含有させる。

【化 21】

一般式(I)



[一般式(I)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも一つは置換基を表す。 M_1 および M_2 はそれぞれ水素イオンまたはカチオンを表す。 k_1 は M_1 の価数を表し、 k_2 は M_2 の価数を表す。]

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の少なくとも一方の面に、少なくとも有機カルボン酸銀塩、還元剤、ハロゲン化銀およびラテックスを用いたバインダーを有する熱現像感光性記録材料、または支持体の少なくとも一方の面に、少なくとも有機カルボン酸銀塩、還元剤およびラテックスを用いたバインダーを有する感熱記録材料において、支持体に対して有機カルボン酸銀塩を含有する層と同じ側の層が下記一般式(I)で表される化合物および/またはその前駆体を含有することを特徴とする記録材料。

【化 1】

approximately of image formation, it offers the recording material, especially thermal developing photosensitive recording material which gives image of high image quality, cold blackpitch.

[Means to Solve the Problems]

precursor of compound and/or which is displayed with below-mentioned General Formula (I) vis-a-vis thermal developing photosensitive recording material (It contains organic silver salt and reductant regarding thermal recording material) which contains organic carboxylic acid silver salt and binder which uses reductant and silver halide and latex, is contained.

[Chemical Formula 21]

[In General Formula (I), R_1 , R_2 , R_3 and R_4 display hydrogen atom or substituent respectively. However, at least one of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 displays substituent. M_1 and M_2 display respective hydrogen ion or cation. k_1 displays valence number of M_1 , k_2 displays the valence number of M_2 .]

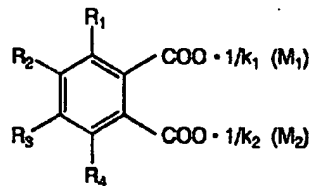
[Claim(s)]

[Claim 1]

On aspect of at least one of support, on aspect of at least one of thermal developing photosensitive recording material, or support which at least possesses organic carboxylic acid silver salt, reductant, silver halide and binder which uses latex, in thermal recording material which at least possesses organic carboxylic acid silver salt, reductant and binder which uses latex, Layer of same side as layer which contains organic carboxylic acid silver salt vis-a-vis support being below-mentioned General Formula (I), the precursor of compound and/or which is displayed is contained recording material, which is made feature

[Chemical Formula 1]

一般式(1)



[一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも一つは置換基を表す。 M_1 および M_2 はそれぞれ水素イオンまたはカチオンを表す。 k_1 は M_1 の価数を表し、 k_2 は M_2 の価数を表す。]

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される化合物および/またはその前駆体を微粒子として含有する請求項 1 の記録材料。

【請求項 3】

前記一般式(1)で表される化合物および/またはその前駆体を有機カルボン酸銀塩と同じ層、または支持体に対して有機カルボン酸銀塩を含有する層より遠い層に添加する請求項 1 または 2 の記録材料。

【請求項 4】

前記バインダーに用いられるラテックスがスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスである請求項 1、2 または 3 の記録材料。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光性記録材料(以下、熱現像感材ということがある)や感熱記録材料の記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。

そこで、レーザー イメージセッターまたはレーザー イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な

[In General Formula (1), R_1 , R_2 , R_3 and R_4 display hydrogen atom or substituent respectively. However, at least one of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 displays substituent. M_1 and M_2 display respective hydrogen ion or cation. k_1 displays valence number of M_1 , k_2 displays the valence number of M_2 .]

【Claim 2】

recording material. of Claim 1 which contains precursor of compound and/or which is displayed with aforementioned General Formula (1) as fine particle

【Claim 3】

precursor of compound and/or which is displayed with aforementioned General Formula (1) recording material. of Claim 1 or 2 which is added to layer which is more distant than layer which contains organic carboxylic acid silver salt vis-a-vis same layer as organic carboxylic acid silver salt, or support

【Claim 4】

recording material. of Claim 1, 2 or 3 where latex which is used for the aforementioned binder is latex of styrene-butadiene copolymer

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

this invention thermal developing photosensitive recording material (Below, you call thermal developing sensitive material, is.) and is something regarding recording material of the thermal recording material.

【0002】

【Prior Art】

reduced amount of process waste liquid is strongly desired from viewpoint of environmental protection, space-saving recently in medical field.

Then, for medical diagnosis which can form vivid black picture which is exposed to efficiently with laser * image setter or laser imager it to be possible, possesses high contrast and

黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。

これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一方、近年急激な進歩をしている半導体レーザーの技術は医療用画像出力装置の小型化を可能としてきた。

当然、半導体レーザーを光源として利用できる感赤外線熱現像ハロゲン化銀写真材料の技術も開発され、分光増感技術として特公平 3-10391 号、特公平 6-52387 号、特開平 5-341432 号、特開平 6-194781 号、特開平 6-301141 号が開示されており、さらにハレーション防止技術として特開平 7-13295 号、米国特許 5,380,635 号が開示されている。

赤外線露光を前提とした感光材料では増感色素、ハレーション防止染料の可視吸収を大幅に少なくすることができ、実質的に色のない感光性材料を容易に作ることができる。

【0004】

しかし、これらの感光性材料に代表される記録材料では、画質や画像形成前後の保存性が十分でないなどの問題があり、これらの改善が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像形成前後の保存性、取り扱い性に優れ、高画質で、冷黒調な画像を与える熱現像感光性記録材料および感熱記録材料の記録材料、特に熱現像感光性記録材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。

sharpness and technology regarding the photosensitive thermally developing photographic material of photograph technology application are needed.

With these photosensitive thermally developing photographic material, use of solution processing chemical is lost, it is simpler and the thermal developing process system which does not impair environment can be supplied vis-a-vis customer.

【0003】

technology of semiconductor laser which on one hand, recently progresses sudden made miniaturization of medical application image output device possible.

Naturally, also technology of impression infrared light thermal developing silver halide photographic material which can utilize semiconductor laser as light source is developed, Japan Examined Patent Publication Hei 3- 103 91 number, Japan Examined Patent Publication Hei 6-52387 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341432 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-194781 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-301141 number are disclosed as spectral sensitizing technology, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-13295 number and U.S. Patent 5,380,635 number are disclosed furthermore as antihalation technology.

With photosensitive material which designates infrared exposure as premise it decreases visible absorption of sensitizing dye, halation-preventing dye greatly, it is possible, it makes the photosensitive material which does not have color substantially easily, it is possible.

【0004】

But, with recording material which is represented in these photosensitive material, there was a or other problem where storage property approximately of image quality and image formation is not fully, these improvements were sought.

【0005】

【Problems to be Solved by the Invention】

objective of this invention is superior in storage property, handling property approximately of the image formation, with high image quality, cold black pitch it is to offer recording material, especially thermal developing photosensitive recording material of thermal developing photosensitive recording material and thermal recording material which give image.

【0006】

【Means to Solve the Problems】

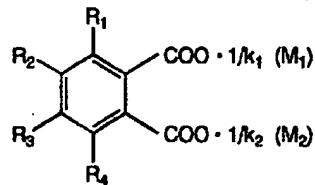
This problem was achieved with below-mentioned means.

(1) 支持体の少なくとも一方の面に、少なくとも有機カルボン酸銀塩、還元剤、ハロゲン化銀およびラテックスを用いたバインダーを有する熱現像感光性記録材料、または支持体の少なくとも一方の面に、少なくとも有機カルボン酸銀塩、還元剤およびラテックスを用いたバインダーを有する感熱記録材料において、支持体に対して有機カルボン酸銀塩を含有する層と同じ側の層が下記一般式(I)で表される化合物および/またはその前駆体を含有することを特徴とする記録材料。

【0007】

【化 2】

一般式(I)



【0008】

[一般式(I)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも一つは置換基を表す。 M_1 および M_2 はそれぞれ水素イオンまたはカチオンを表す。 k_1 は M_1 の価数を表し、 k_2 は M_2 の価数を表す。]

(2) 前記一般式(I)で表される化合物および/またはその前駆体を微粒子として含有する上記(1)の記録材料。

(3) 前記一般式(I)で表される化合物および/またはその前駆体を有機カルボン酸銀塩と同じ層、または支持体に対して有機カルボン酸銀塩を含有する層より遠い層に添加する上記(1)または(2)の記録材料。

(4) 前記バインダーに用いられるラテックスがスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスである上記(1)、(2)または(3)の記録材料。

【0009】

【発明の実施形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の記録材料は、有機カルボン酸銀塩、還元剤およびハロゲン化銀を含有する熱現像感光性記録材料、あるいは有機カルボン酸銀塩および還元剤を含有する感熱記録材料であり、好

On aspect of at least one of (1) support, on aspect of at least one of thermal developing photosensitive recording material, or support which at least possesses organic carboxylic acid silver salt, reductant, silver halide and binder which uses latex, in thermal recording material which at least possesses organic carboxylic acid silver salt, reductant and binder which uses latex, Layer of same side as layer which contains organic carboxylic acid silver salt vis-a-vis support being below-mentioned General Formula (I), the precursor of compound and/or which is displayed is contained recording material. which is made feature

【0007】

[Chemical Formula 2]

【0008】

[In General Formula (I), R_1 , R_2 , R_3 and R_4 display hydrogen atom or substituent respectively. However, at least one of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 displays substituent. M_1 and M_2 display respective hydrogen ion or cation. k_1 displays valence number of M_1 , k_2 displays the valence number of M_2 .]

recording material. of above-mentioned (1) which contains precursor of the compound and/or which is displayed with (2) aforementioned General Formula (I) as the fine particle

precursor of compound and/or which is displayed with (3) aforementioned General Formula (I) recording material. of above (1) or (2) which is added to the layer which is more distant than layer which contains organic carboxylic acid silver salt vis-a-vis same layer as organic carboxylic acid silver salt, or support

Description above where latex which is used for (4) aforementioned binder is latex of styrene-butadiene copolymer (1), (2) or recording material. of (3)

【0009】

[Embodiment of the Invention]

this invention is explained in detail below.

recording material of this invention, organic carboxylic acid silver salt, reductant and with thermal developing photosensitive recording material, or organic carboxylic acid silver salt which contains silver halide and thermal

ましくは熱現像感光性記録材料(熱現像感光材料)である。

このような記録材料において、有機カルボン酸銀塩を含有する層(すなわち画像形成層)のバインダーとして環境面、コスト面で有利な水系塗布を可能にするラテックスを用い、かつ一般式(I)で表される化合物を含有させることによって、写真性能が良好で色調に優れ、画像形成前後の保存性に優れた記録材料が得られる。

これに対し、バインダーとして、同じく水系塗布が可能なポリビニルアルコール等を用いると色調および画像形成後の保存性が悪化する。

また、一般式(I)の化合物を含有させないと、感度が低下し、色調および画像形成後の保存性が悪化し、画像形成前の保存性も十分ではない。

一方、一般式(I)とは異なるフタル酸のような化合物のみでは画像形成前の保存性が悪化し、色調および画像形成後の保存性も悪くなる傾向にある。

【0010】

一般式(I)について説明する。

一般式(I)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 R_1 ~ R_4 のなかの少なくとも一つは置換基である。

【0011】

本発明の一般式(I)の R_1 、

R_2 、

R_3 、

R_4 で表わされる置換基としては、

例えばアルキル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12、特に好ましくは炭素数 1~8 であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)

アルケニル基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~12、特に好ましくは炭素数 2~8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)

アルキニル基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~12、特に好ましくは炭素数 2~8

recording material which contains reductant, is preferably thermal developing photosensitive recording material (photothermographic material).

photographic performance being satisfactory compound which at same time is displayed with General Formula (I) making use of latex which with the environmental aspect, cost aspect makes beneficial aqueous system coating fabric possible in this kind of recording material, as binder of layer (Namely image-forming layer) which contains organic carboxylic acid silver salt, is contained with, it is superior in color, recording material which is superior in storage property approximately of image formation is acquired.

Vis-a-vis this, as binder, when similarly polyvinyl alcohol etc where the aqueous system coating fabric is possible is used, storage property after color and image formation deteriorates.

In addition, unless compound of General Formula (I) is contained, sensitivity decreases, storage property after color and image formation deteriorates, either storage property before image formation is not fully.

On one hand, General Formula (I) with only compound like phthalic acid which differs storage property before image formation deteriorates, there is a tendency where also storage property after color and image formation becomes bad.

【0010】

You explain concerning General Formula (I).

In General Formula (I), R_1 , R_2 , R_3 , R_4 displays hydrogen atom or substituent respectively, at least one in R_1 ~ R_4 is substituent.

【0011】

R_1 , of General Formula (I) of this invention

R_2 ,

R_3 ,

As substituent which is displayed with R_4 ,

for example alkyl group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~12, particularly preferably carbon number 1~8, you can list for example methyl, ethyl, iso-propyl, t-butyl and n-octyl, n-decyl, n-hexadecyl, cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl etc.),

alkenyl group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~12, particularly preferably carbon number 2~8, you can list for example vinyl, allyl, 2-butenyl, 3-pentenyl etc.),

alkynyl group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~12, particularly preferably

であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)

アリール基(好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~20、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)

アミノ基(好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは炭素数 0~10、特に好ましくは炭素数 0~6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)

アルコキシ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12、特に好ましくは炭素数 1~8 であり、例えばメキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ベンジルオキシなどが挙げられる。)

アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)

アシル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、ホルミル、ビバロイルなどが挙げられる。)

アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~16、特に好ましくは炭素数 2~12 であり、例えばメキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニルなどが挙げられる。)

アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7~20、より好ましくは炭素数 7~16、特に好ましくは炭素数 7~10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)

アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~16、特に好ましくは炭素数 2~10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)

アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~16、特に好ましくは炭素数 2~10 であり、例えばアセチルアミノ、オクタノイルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)

アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~16、特に好ましくは炭素数 2~12 であり、例えばメキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)

carbon number 2~8, you can list for example propargyl, 3-pentynyl etc.),

aryl group (With preferably carbon number 6~30, more preferably carbon number 6~20, particularly preferably carbon number 6~12, you can list for example phenyl, p-methylphenyl, naphthyl etc.),

amino group (With preferably carbon number 0~20, more preferably carbon number 0~10, particularly preferably carbon number 0~6, you can list for example amino, methylamino, dimethylamino, diethyl amino and dibenzyl amino etc.),

alkoxy group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~12, particularly preferably carbon number 1~8, you can list for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy, dodecyl oxy, hexadecyl oxy, benzyloxy etc.),

aryloxy group (With preferably carbon number 6~20, more preferably carbon number 6~16, particularly preferably carbon number 6~12, you can list for example phenyl oxy, 1-naphthyloxy, 2-naphthyloxy etc.),

acyl group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example acetyl, propanoyl, benzoyl, formyl, pivaloyl etc.),

alkoxy carbonyl group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~16, particularly preferably carbon number 2~12, you can list for example methoxycarbonyl, ethoxy carbonyl, butoxy carbonyl, hexyloxy carbonyl etc.),

aryloxy carbonyl group (With preferably carbon number 7~20, more preferably carbon number 7~16, particularly preferably carbon number 7~10, you can list for example phenyl oxycarbonyl etc.),

acyloxy group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~16, particularly preferably carbon number 2~10, you can list for example acetoxy, benzoyl oxy etc.),

acyl amino group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~16, particularly preferably carbon number 2~10, you can list for example acetilamino, octanoyl amino, benzoyl amino etc.),

alkoxy carbonyl amino group (With preferably carbon number 2~20, more preferably carbon number 2~16, particularly preferably carbon number 2~12, you can list for example methoxycarbonylamino etc.),

アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7~20、より好ましくは炭素数 7~16、特に好ましくは炭素数 7~12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)

スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは炭素数 0~16、特に好ましくは炭素数 0~12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド、ベンジルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基(塩を含む)、カルボキシ基(塩を含む)、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィニ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノなどが挙げられる。))などが挙げられる。

これらの置換基は更に置換されてもよい。

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。

また、置換基同士が結合して縮合環を形成してもよく、このような環としては、ベンゼン環、イミ

aryloxy carbonyl amino group (With preferably carbon number 7~20, more preferably carbon number 7~16, particularly preferably carbon number 7~12, you can list for example phenyl oxycarbonyl amino etc.),

sulfonyl amino group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example methane sulfonyl amino, benzene sulfonyl amino etc.), sulfamoyl group (With preferably carbon number 0~20, more preferably carbon number 0~16, particularly preferably carbon number 0~12, you can list for example sulfamoyl, methyl sulfamoyl, dimethyl sulfamoyl, phenyl sulfamoyl etc.), carbamoyl group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example carbamoyl, methyl carbamoyl, diethyl carbamoyl, phenyl carbamoyl etc.), alkyl thio group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example methylthio, ethyl thio etc.), aryl thio group (With preferably carbon number 6~20, more preferably carbon number 6~16, particularly preferably carbon number 6~12, you can list for example phenylthio etc.), sulfonyl group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example mesyl, tosyl etc.), sulfinyl group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example methane sulfinyl, benzene sulfinyl etc.), ureido group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example ureido, methyl ureido, phenyl ureido, benzyl ureido etc.), phosphoric acid amide group (With preferably carbon number 1~20, more preferably carbon number 1~16, particularly preferably carbon number 1~12, you can list for example diethyl phosphoric acid amide, phenyl phosphoric acid amide etc.), hydroxyl group, mercapto group, halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom), cyano group, sulfo group (salt is included.), carboxyl group (salt is included.), you can list nitro group, hydroxamic acid group, sulfinio group, hydrazino group, heterocyclic group (You can list for example imidazolyl, pyridyl, furil, bipyridyl, morpholino etc.) etc.

As for these substituent furthermore optionally substitutable.

In addition, when substituent is a two or more, being same, it is possible to differ.

In addition, substituent connecting, it is possible to form fused ring, as this kind of ring, benzene ring, imidazole ring,

ダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環などが挙げられる。

置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルホ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基である。

[0012]

$R_1 \sim R_4$ としては、水素原子、上記のより好ましい置換基として挙げたものが好ましい。

また置換基同士が結合してベンゼン環等の縮合環を形成する場合も好ましい。

[0013]

M_1 、 M_2 は水素イオンまたはカチオンを表す。

k_1 、 k_2 は M_1 、 M_2 の価数であり、通常 1~3 である。

[0014]

M_1 、 M_2 で表されるカチオンは、有機または無機のカチオンを表し、例えばアルカリ金属 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ など)、アルカリ土類金属 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} など)、第 3A 族から第 7A 族、第 8 族、第 1B 族から第 3B 族 (第 3 族から第 13 族) の金属 (Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} など)、アンモニウム (アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、1,2-エタンジアンモニウムなど)、ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム (テトラブチルホスホニウムなど) などが挙げられる。

[0015]

M_1 、 M_2 として好ましくは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、アンモニウムであり、より好ましくは水素原子、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} である。

M_1 と M_2 は同じでも異なってもよい。

[0016]

thiazole ring, oxazole ring, pyridine ring etc it can list.

With preferably, alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, amino group, alkoxy group, aryloxy group, alkoxy carbonyl group, acyloxy group, acyl amino group, alkoxy carbonyl amino group, aryloxy carbonyl amino group, sulfonyl amino group, sulfamoyl group, carbamoyl group, alkyl thio group, aryl thio group, sulfonyl group, sulfinyl group, ureido group, phosphoric acid amide group, hydroxyl group, mercapto group, sulfo group, hydroxamic acid group, sulfinio group, hydrazino group, halogen atom, carboxyl group, nitro group, heterocyclic group, it is a more preferably alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, acyl amino group, carbamoyl group as substituent.

[0012]

As $R_1 \sim R_4$, those which you list as substituent whose hydrogen atom, description above is more desirable are desirable.

In addition substituent connecting, when benzene ring or other fused ring is formed, it is undesirable.

[0013]

M_1 、 M_2 displays hydrogen ion or cation.

k_1 、 k_2 is with valence number of M_1 、 M_2 , usually 1 - 3.

[0014]

cation which is displayed with M_1 、 M_2 displays cation of the organic or inorganic, for example alkali metal (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ etc), alkaline earth metal (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} etc), from Group 3A 7 th A families, metal of Group 3B (From Group 3 Group 13) (Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} etc), ammonium (ammonium, trimethyl ammonium, triethyl ammonium, tetramethyl ammonium, tetraethyl ammonium, tetra butyl ammonium, 1,2- ethane diammonium etc), can list pyridinium, imidazolium, phosphonium (tetra butyl phosphonium etc) etc from Group 8、Group 1B.

[0015]

With preferably, hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、ammonium, it is a more preferably hydrogen atom, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} as M_1 、 M_2 .

M_1 and M_2 may be being same, differing.

[0016]

なお、一般式(I)で表される化合物は、その前駆体の形で記録材料中に添加されてもよい。

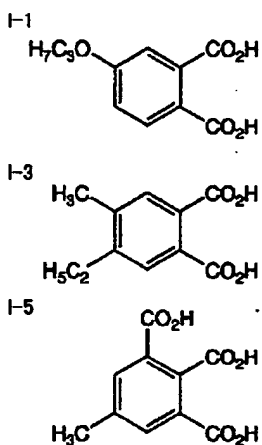
一般式(I)で表される化合物の前駆体としては、対応する酸無水物やエステル化合物などが挙げられる。

【0017】

以下に一般式(I)で表される化合物およびその前駆体の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【化 3】



【0019】

【化 4】

Furthermore, compound which is displayed with General Formula (I) may be added in recording material in form of precursor.

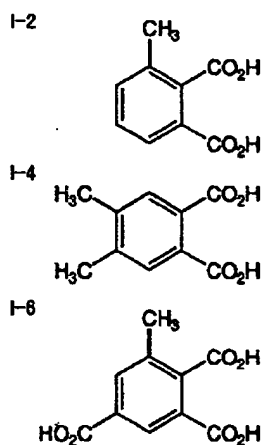
You can list acid anhydride and ester compound etc which correspond as precursor of compound which is displayed with General Formula (I).

【0017】

embodiment of compound and its precursor which below are displayed with General Formula (I) is listed, but this invention is not something which is limited in these.

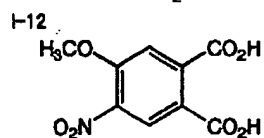
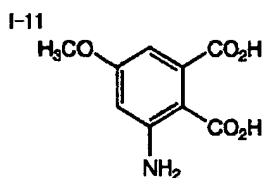
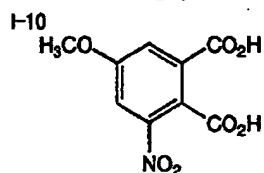
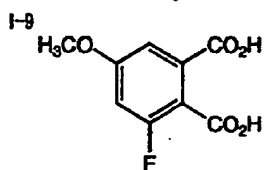
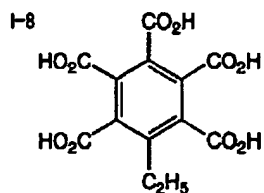
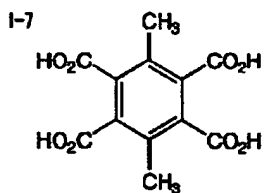
【0018】

[Chemical Formula 3]



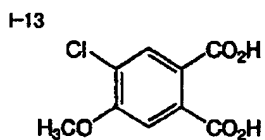
【0019】

[Chemical Formula 4]



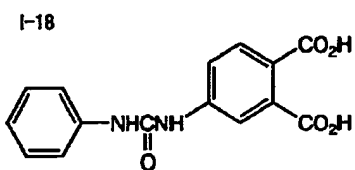
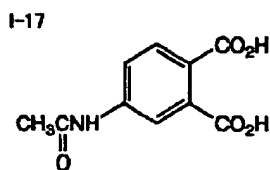
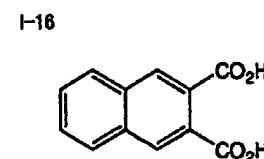
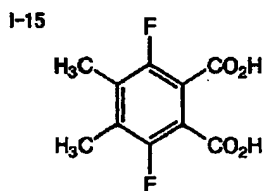
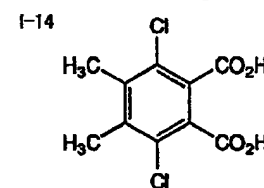
[0020]

[化 5]



[0020]

[Chemical Formula 5]



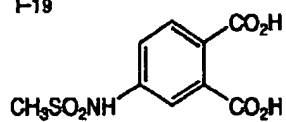
[0021]

[化 6]

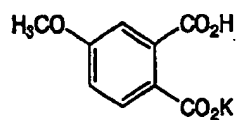
[0021]

[Chemical Formula 6]

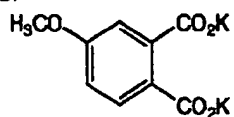
I-19



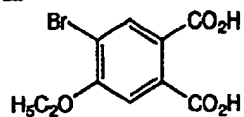
I-20



I-21



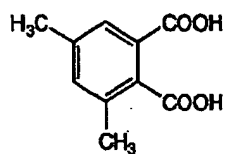
I-22



[0022]

[化 7]

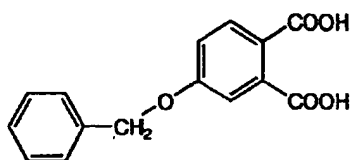
I-23



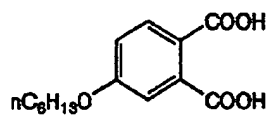
[0022]

[Chemical Formula 7]

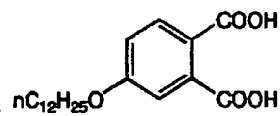
I-24



I-25



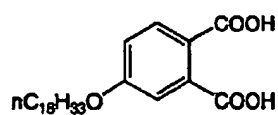
I-26



[0023]

[化 8]

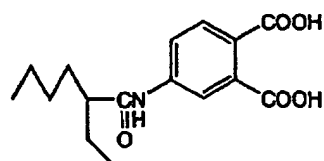
I-27



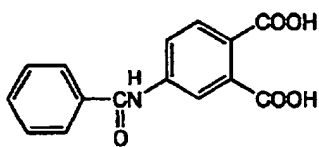
[0023]

[Chemical Formula 8]

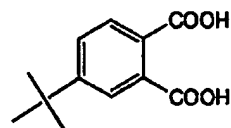
I-28



I-29



I-30

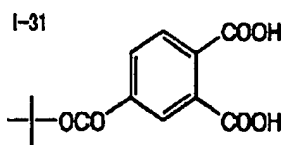


[0024]

[化 9]

[0024]

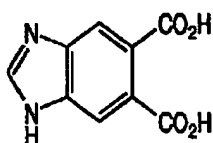
[Chemical Formula 9]



[0025]

[化 10]

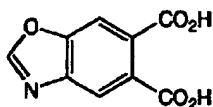
I-33



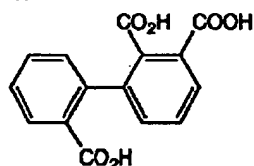
[0026]

[化 11]

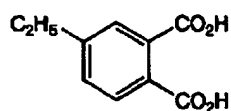
I-35



I-37

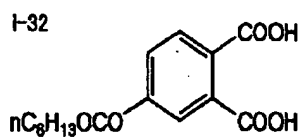


I-39



[0027]

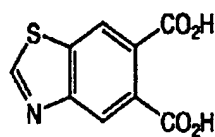
[化 12]



[0025]

[Chemical Formula 10]

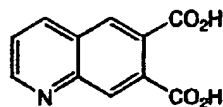
I-34



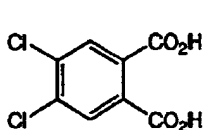
[0026]

[Chemical Formula 11]

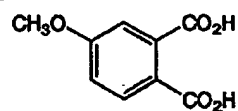
I-36



I-38



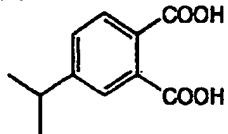
I-40



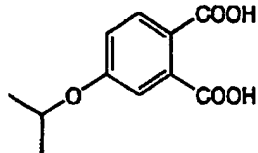
[0027]

[Chemical Formula 12]

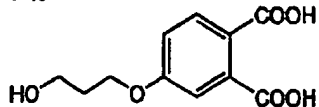
I-41



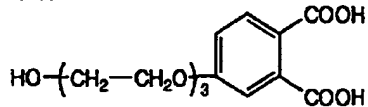
I-42



I-43



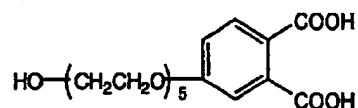
I-44



【0028】

【化 13】

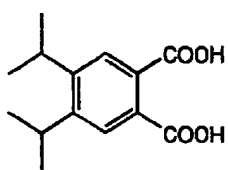
I-45



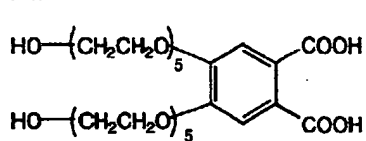
【0028】

[Chemical Formula 13]

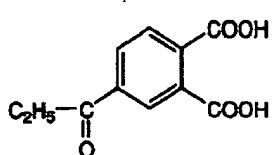
I-46



I-47



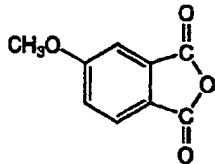
I-48



【0029】

【化 14】

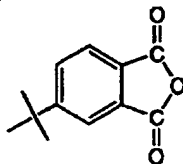
I-49



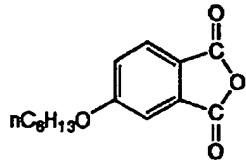
【0029】

[Chemical Formula 14]

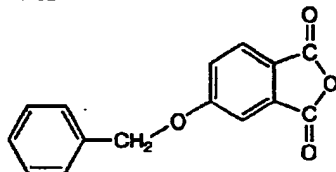
I-50



I-51



I-52



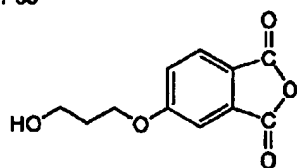
【0030】

【化 15】

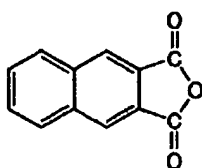
【0030】

[Chemical Formula 15]

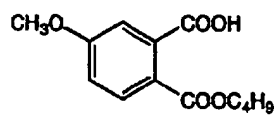
I-53



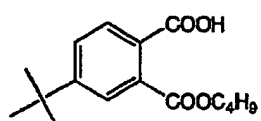
I-54



I-55



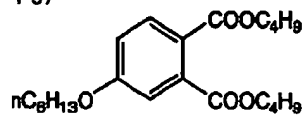
I-56



[0031]

[化 16]

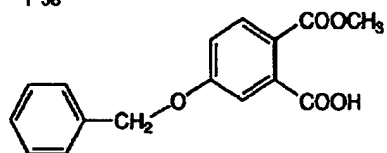
I-57



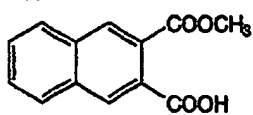
[0031]

[Chemical Formula 16]

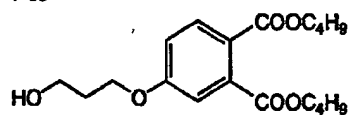
I-58



I-59



I-60



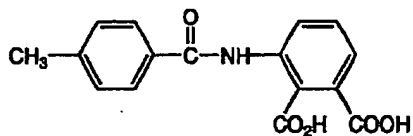
[0032]

[化 17]

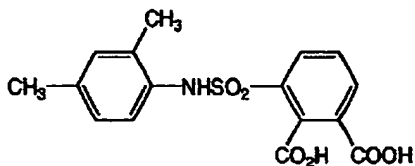
[0032]

[Chemical Formula 17]

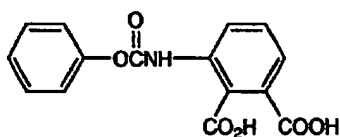
I-61



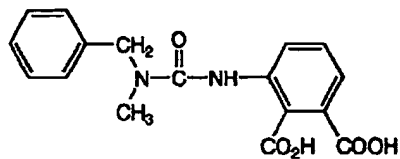
I-62



I-63



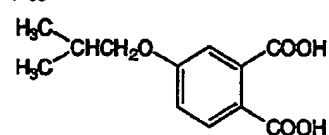
I-64



【0033】

【化 18】

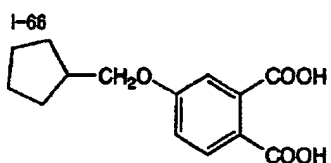
I-65



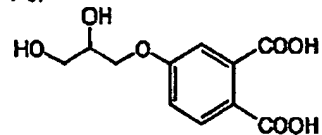
【0033】

[Chemical Formula 18]

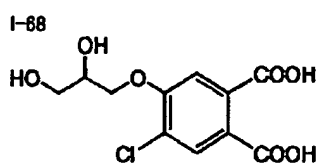
I-66



I-67



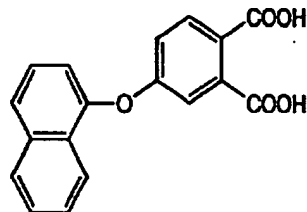
I-68



【0034】

【化 19】

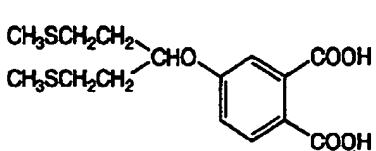
I-69



【0034】

[Chemical Formula 19]

I-70



【0035】

本発明の一般式(I)で表される化合物およびその前駆体は、市販の化合物を用いてもよく、また例えば「新実験化学講座」第14巻、921~1062頁、1120~1133頁(日本化学会編)等に記載の方法に準じて合成した化合物を用いてもよい。

【0036】

一般式(I)で表される化合物の添加量は Ag1 モル当たり 10^{-3} モル~10モルが好ましく、さらに 10^{-2} モル~1 モルが好ましい。

このような化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0037】

本発明の一般式(I)で表される化合物は、芳香族ポリカルボン酸(例えばフタル酸、4-メチルフタル酸、3-アミノフタル酸、ホモフタル酸、トリメリット酸など)またはその単価金属のモノ塩(例えばフタル酸ナトリウム塩、フタル酸カリウム塩、4-メチルフタル酸ナトリウム塩、ホモフタル酸ナトリウム塩など)、多塩(例えばフタル酸ジナトリウム塩、フタル酸ジカリウム塩、4-メチルフタル酸ジナトリウム塩、ホモフタル酸ジナトリウム塩、トリメリット酸ジナトリウム塩、トリメリット酸トリナトリウム塩など)と併用してもよい。

このような化合物と併用する場合、一般式(I)で表される化合物は合計量の50モル%以上であることが好ましい。

【0038】

本発明の一般式(I)で表される化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

なかでも固体微粒子分散物として用いることが好ましい。

この場合の分散微粒子の平均粒径は $0.05\sim 1.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0039】

【0035】

compound and its precursor which are displayed with General Formula (I) of the this invention making use of commercial compound are good, making use of compound which is synthesized according to method which in addition is stated in for example "New Lectures in Experimental Chemistry " Vol.14, 921~1062 page, 1120~1133 page (The Chemical Society of Japan compilation) etc are good.

【0036】

addition quantity of compound which is displayed with General Formula (I) Ag per mole $10^{-3}\text{mole}\sim 10\text{ mole}$ is desirable, furthermore $10^{-2}\text{mole}\sim 1\text{ mole}$ are desirable.

Even when using with alone 2 kinds or more it is possible to jointly use this kind of compound.

【0037】

aromatic polycarboxylic acid (for example phthalic acid, 4-methyl phthalic acid, 3-amino phthalic acid, homo phthalic acid, trimellitic acid etc) or mono salt of unit price metal (for example phthalic acid sodium salt, potassium phthalate salt, 4-methyl phthalic acid sodium salt, homo phthalic acid sodium salt etc), multi salt (for example phthalic acid disodium salt, phthalic acid di potassium salt, 4-methyl phthalic acid disodium salt, homo phthalic acid disodium salt, trimellitic acid disodium salt, trimellitic acid tri sodium salt etc) with it is possible to jointly use compound which is displayed with General Formula (I) of this invention.

When it jointly uses with this kind of compound, compound which is displayed with General Formula (I) is 50 mole % or more of total amount, it is desirable.

【0038】

It is possible to add compound which is displayed with General Formula (I) of this invention, with whatever method such as solution, powder, solid fine particle dispersion.

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

As solid fine particle dispersion it uses even among them it is desirable.

average particle diameter of dispersed fine particle in this case is $0.05\sim 1.5\ \mu\text{m}$, it is desirable.

【0039】

また、一般式(I)で表される化合物の添加層としては、画像形成層である有機カルボン酸銀塩を含有する層(好ましくはハロゲン化銀を含有する感光性層)側に位置する層であればいずれの層であってもよいが、画像形成層あるいは画像形成層より支持体から遠くにある層(中間層や保護層等)あるいはこれらのなかのいずれかの複数の層であることが好ましい。

【0040】

本発明に用いることのできる有機カルボン酸銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80 deg C 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。

特に炭素数が 10~30、好ましくは 15~28 の長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。

有機カルボン酸銀塩は、好ましくは画像形成層の約 5~70 重量%を構成することができる。

これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。

脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0041】

本発明に好ましく用いられる有機カルボン酸銀は、上記に示した有機カルボン酸のアルカリ金属塩(Na 塩, K 塩, Li 塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。

本発明の有機カルボン酸アルカリ金属塩は、上記有機カルボン酸をアルカリ処理することによって得られる。

本発明の有機カルボン酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。

反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。

有機カルボン酸銀の調製法としては、有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にある

In addition, if it is a layer which is position of layer (photosensitive layer which contains preferably silver halide) sidewhich contains organic carboxylic acid silver salt which is a image-forming layer as added layer of compound which is displayed with General Formula (I), it is good any layer, but layer which from support is distance (intermediate layer and protective layer etc) or it is a layer of multiple of any among these from image-forming layer or image-forming layer, it is desirable .

【0040】

organic carboxylic acid silver salt which can use for this invention is stability relatively vis-a-vis light, but when photocatalyst which is exposed (latent image etc of photosensitive silver halide) and under existing of reductant, 80 deg C or it is heated above that it is a silver salt which forms silver image.

Especially carbon number 10 - 30, silver salt of long chain fatty carboxylic acid of preferably 15~28 is desirable.

organic carboxylic acid silver salt can form approximately 5 - 70 weight% of the preferably image-forming layer.

These examples include silver salt of aliphatic carboxylic acid and silver salt of the aromatic carboxylic acid, but there are not times when it is limited in these.

silver behenate, silver arachidate, silver stearate, silver oleate, silver laurate, silver caproate, silver myristate, silver palmitate, silver maleate, silver fumarate, silver tartrate, silver linolate, silver butyrate and these mixture etc of silver camphorate, are included as example where silver salt of aliphatic carboxylic acid is desirable.

【0041】

organic carboxylic acid silver which is used for this invention desirably is manufactured alkali metal salt (You can list Na salt, K salt, Li salt etc.) solution or suspension and silver nitrate of organic carboxylic acid which is shown on description above by fact that it reacts.

Above-mentioned organic carboxylic acid alkali treatment it does organic carboxylic acid alkali metal salt of this invention, it is acquired by .

In preferred canister of option with batch system or it does organic carboxylic acid silver of this invention with continuous system, it is possible .

With characteristic where particle is required it can agitate the agitation in reactor with agitation method of option.

As preparation method of organic carboxylic acid silver, silver nitrate aqueous solution gradually in reactor where organic carboxylic acid alkali metal salt solution or

いは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0042】

硝酸銀水溶液および有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機カルボン酸銀の粒子サイズの制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。

硝酸銀水溶液および有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。

また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。

予め調製した硝酸銀水溶液および有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。

先行度としては総添加量の 0 から 50vol% が好ましく、0 から 25vol% が特に好ましい。

また特開平 9-127643 号公報等に記載のように反応中の反応液の pH ないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0043】

添加される硝酸銀水溶液や有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性により pH を調整することができる。

pH 調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。

また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機カルボン酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。

suspension enters or method of adding suddenly. organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension which is manufactured beforehand in reactor where silver nitrate aqueous solution enters gradually or method of adding suddenly. In each case of method which is added simultaneously in reactor can use silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension which are manufactured beforehand desirably.

【0042】

silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension be able to use those of concentration of option for controlling particle size of organic carboxylic acid silver which is manufactured, in addition it can add with addition rate of option.

As addition method of silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension, being addition rate fixed, the method of adding. With time function of option it can add with acceleration addition method or speed reduction addition method.

In addition it is possible to add to liquid surface vis-a-vis reaction mixture, in addition to add in liquid is possible.

silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension which are manufactured beforehand in case of method which is added simultaneously in reactor, it is possible also preceding, to add any of silver nitrate aqueous solution or organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension, but preceding, it adds silver nitrate aqueous solution it is desirable.

0 to 50 vol% of total added quantity are desirable as degree of preceding, 0 to 25 vol% especially are desirable.

In addition as stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 disclosure etc, pH of reaction mixture which is in midst of reacting or while controlling silver potential, you can use also method which it adds desirably.

【0043】

silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension which are added can adjust pH with the characteristic where particle is required.

acid or alkali of option can be added because of pH adjustment.

In addition, with characteristic where particle is required, for example for controlling particle size of organic carboxylic acid silver which is manufactured the temperature in reactor can be set to option, but you can adjust also silver nitrate aqueous solution and organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension which are added temperature of option.

有機カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50 deg C 以上に加熱保温することが好ましい。

[0044]

本発明に用いる有機カルボン酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。

第3アルコールとしては好ましくは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。

好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

[0045]

本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機カルボン酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機カルボン酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機カルボン酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。

また、本発明の第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての H₂O に対して重量比で 0.01~10 の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1 の範囲が好ましい。

[0046]

本発明に用いることができる有機カルボン酸銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。

本発明においては短軸 0.01 μ m 以上 0.20 μ m 以下、長軸 0.10 μ m 以上 5.0 μ m 以下が好ましく、短軸 0.01 μ m 以上 0.15 μ m 以下、長軸 0.10 μ m 以上 4.0 μ m 以下がより好ましい。

有機カルボン酸銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。

単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは 100%以下、より好ましくは 80%以下、更に好ましくは 50%以下である。

有機カルボン酸銀塩の形状の測定方法としては有機カルボン酸銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

単分散性を測定する別の方法として、有機カルボン酸銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を

In order to guarantee flow property of liquid, heating and temperature maintenance it does the organic carboxylic acid alkali metal salt solution or suspension in 50 deg C or greater, it is desirable.

[0044]

organic carboxylic acid silver which is used for this invention is manufactured under existing of third alcohol is desirable.

Those of preferably total number of carbon atoms 15 or less are desirable as third alcohol, 10 or below especially are desirable.

As example of desirable third alcohol, you can list t-butanol etc, but the this invention is not limited in this.

[0045]

addition time of third alcohol which is used for this invention it is good any timing at time of organic carboxylic acid silver hue make, but adding when manufacturing the organic carboxylic acid alkali metal salt, melting organic carboxylic acid alkali metal salt, it uses, it is desirable.

In addition, with weight ratio you can use for option amount used of the third alcohol of this invention in range of 0.01 - 10 vis-a-vis H₂O as the solvent at time of organic acid silver salt manufacturing, but, range of 0.03 - 1 is desirable.

[0046]

As shape of organic carboxylic acid silver salt which can be used for this invention there is not especially restriction. needle crystal which possesses short axis and long axis is desirable.

Regarding to this invention, short axis 0.01 μ m or greater 0.20 μ m or less, long axis 0.10 μ m or greater 5.0 μ m or less is desirable, short axis 0.01 μ m or greater 0.15 μ m or less, long axis 0.10 μ m or greater 4.0 μ m or less is more desirable.

particle size distribution of organic carboxylic acid silver salt is monodisperse, it is desirable.

monodisperse percent of value which divides standard deviation of short axis, long axis respective length with short axis, long axis each one preferably 100% or less, more preferably 80% or less, furthermore is the preferably 50% or less.

It seeks from transmission electron microscope image of organic carboxylic acid silver salinity scattering ones, as the measurement method of shape of organic carboxylic acid silver salt it is possible.

There is a method which seeks standard deviation of volume weighted average diameter of organic carboxylic acid silver

求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは 100%以下、より好ましくは 80%以下、更に好ましくは 50%以下である。

測定方法としては例えば液中に分散した有機カルボン酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0047】

本発明に用いることのできる有機カルボン酸銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。

脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0048】

本発明では、高 S/N で、粒子サイズが小さく、凝集のない有機カルボン酸銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機カルボン酸銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

【0049】

そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。

このような塗布液を用いて熱現像感光性記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光性記録材料が得られる。

これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下しやすくなる。

また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。

一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機カルボン酸銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下しやすくなる。

salt as another method which measures monodisperse, percent (variance) of value which is divided at volume weighted average diameter preferably 100 % or less, more preferably 80 % or less, furthermore is preferably 50 % or less.

It irradiates laser light to organic carboxylic acid silver salt which is dispersed in for example liquid as measurement method it seeks from particle size (volume weighted average diameter) which is acquired by seeking self correlation function for change with time of fluctuation of scattered light, it is possible.

【0047】

organic carboxylic acid silver salt which can use for this invention can do preferably desalting.

As method which does desalting especially restriction not to be can use known method, but filtration method of floc formation water wash or other public knowledge can be used desirably with centrifugal filtration, suction filtration, ultrafiltration, coagulation method.

【0048】

With this invention, with high S/N, particle size is small, with the objective which obtains organic carboxylic acid silver salt solid dispersion which does not have cohesion, including organic carboxylic acid silver salt which is a image formation media, after converting aqueous dispersion which at same time does not include photosensitive silver salt substantially to high speed flow, it uses dispersion method which pressure drop is done, is desirable.

【0049】

And, after passing this kind of step, mixing with photosensitive silver saline solution, it produces photosensitive image formation media coating solution.

When thermal developing photosensitive recording material is produced making use of this kind of coating solution haze is low, thermal developing photosensitive recording material of high sensitivity is acquired with low fog.

Vis-a-vis this, converting to high pressure, high speed flow, when dispersing, when the photosensitive silver salt it coexists, fog rises, sensitivity becomes easy to decrease considerably.

In addition, when it is not water as dispersion medium, organic solvent is used, the haze becomes high, fog rises, sensitivity becomes easy to decrease.

On one hand, being able to apply to method which mixes photosensitive silver saline solution, when it uses conversion method which converts portion of organic carboxylic acid silver salt in dispersion to photosensitive silver salt sensitivity becomes easy to decrease.

【0050】

上記において、高圧、高速下に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機カルボン酸銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0051】

本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357~p403)、『化学工学の進歩第24集』(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、模書店、p184~p185)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機カルボン酸銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0052】

本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。

この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。

使用圧力は一般には100~600kg/cm²、流速は数m~30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。

これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレー

becomes easy to decrease.

【0050】

In description above, converting under high pressure, high speed, as for aqueous dispersion which is dispersed, being something which substantially does not include photosensitive silver salt, as for content with 0.1 mole % or less, as for addition of proactive photosensitive silver salt it is something which is not done vis-a-vis organic carboxylic acid silver salt of photo-insensitive.

【0051】

Regarding to this invention, as description above for example [dispersion rheology and dispersing technology] (Kajiuchi Toshio, Usui Hiroki work, 1991, Shinzansha Shuppan Ltd., p357~p403), [Progressive 24th collection of Kagaku Kogaku] (The Society of Chemical Engineers, Japan Tokai Chapter compilation, 1990, Shinshoten, p184~p185), such as it is detailed concerning solid dispersion device and its technology which are used in order to execute dispersion method, but as for dispersion method with the this invention, pressurizing aqueous dispersion which at least includes organic carboxylic acid silver salt with high pressure pump, etc after sending inside pipe, Passing thin slit where it was provided inside pipe, it is a method which disperses microscopic by after this causing sudden pressure decrease in dispersion.

【0052】

Generally, when (a) dispersed quality passes narrow gap with high pressure, high speed, it occurs concerning high pressure homogenizer which this invention is related, [shear stress], it occurs occasion where (b) dispersed quality from under high pressure is released in ambient pressure, it is thought that [cavitation force], dispersion to microscopic particle is done with or other dispersion force.

As dispersion equipment of this kind, you can list Gaulin homogenizer old, but with this device with gap where suffering dispersion which is sent with the high pressure on cylindrical surface is narrow, it is converted by high speed flow, collide to wall surface of periphery with spirit, emulsification & dispersion are done with impact force.

As for use pressure generally as for 100 - 600 kg/cm², flow rate in range of the several m~30 m/sec, also those which administer or other device which increases collision number of times with high flow rate section as saw blade shape are devised in order to increase dispersion efficiency.

Vis-a-vis this, recently furthermore device where dispersion with high pressure, high flow rate becomes possible has been developed, Microfluidizer (Microfluidics * international * corporation corporation), can list Nanomizer (Tokushu Kika

ション社)、ナノマイザー(特殊機化工業(株))などが挙げられる。

【0053】

本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス インターナショナル カレコーポレーション 社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH(G10Z インターラクションチャンパー付き)、M-110Y(H10Z インターラクションチャンパー付き)、M-140K(G10Z インターラクションチャンパー付き)、HC-5000(L30Z または H230Z インターラクションチャンパー付き)、HC-8000(E230Z または L30Z インターラクションチャンパー付き)等が挙げられる。

【0054】

これらの装置を用い、少なくとも有機カルボン酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機カルボン酸銀塩分散物を得ることが可能である。

【0055】

分散操作に先だって、原料液を予備分散することが好ましい。

予備分散する手段としては公知の分散手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用いることができる。

機械的に分散する以外にも、pH コントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下で pH を変化させて微粒子化させても良い。

このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0056】

本発明の有機カルボン酸銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が 200m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が 900~3000kg/cm² の範囲が好ましく、流速が

Kogyo Co. Ltd. (DB 69-076-0442)) etc as representative example.

【0053】

Microfluidics * international * corporation supplied Microfluidizer M-110 S-EH (G10Zinteraction chamber attachment), M-110 Y (H10Zinteraction chamber attachment), M-140K (G10Zinteraction chamber attachment), HC-5000 (L30Z or H230Zinteraction chamber attachment), you can list HC-8000 (E230Z or L30Zinteraction chamber attachment) etc as dispersion equipment which is suited for this invention.

【0054】

Making use of these device, pressurizing aqueous dispersion which at least includes organic carboxylic acid silver salt with high pressure pump, etc after sending inside pipe, imparting it does desired pressure by passing thin slit where it was provided inside pipe, optimum organic carboxylic acid silver salinity scattering ones are obtained in this invention, the pressure inside pipe by with or other method which is reset to atmospheric pressure quickly causing sudden pressure drop in dispersion after this it is possible.

【0055】

Preceding dispersion operation, preparatory it disperses starting material liquid it is desirable.

dispersing means (for example high speed mixer, homogenizer, high speed impact mill, Banbury mixer, homogenizer, kneader, ball mill, vibrating ball mill, planetary ball mill, attritor, sand mill, bead mill, colloid mill, jet mill, roller mill, tron mill, high speed stone mill) of public knowledge can be used preparatory as means which is dispersed.

In addition to to mechanical dispersing, pH by fact that it controls coarse dispersion it does in solvent, after that, changing, the making fine particles it is good doing pH under existing of dispersing aid.

It is good using organic solvent this time, as solvent which is used for coarse dispersion, usually organic solvent is removed after making fine particles ending.

【0056】

Regarding organic carboxylic acid silver salinity scattering of this invention, it disperses to desired particle size it is possible with pressure difference at time of the flow rate, pressure drop and adjustment of number of treatments, but from point of photographic behavior and particle size, flow rate pressure difference at time of 200 m/sec~600 m/sec, pressure drop

300m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が1500~3000kg/cm²の範囲であることが更に好ましい。

分散処理回数は必要に応じて選択でき、通常は1回~10回の処理回数を選ばれるが、生産性の点からは1回~3回程度の処理回数を選ばれる。

高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90 deg C を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなると共に、カブリが高くなる傾向がある。

従って、本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5~90 deg C の範囲に保たれていることが好ましく、更に好ましくは5~80 deg C の範囲、特に5~65 deg C の範囲に保たれていることが好ましい。

特に、1500~3000kg/cm²の範囲の高圧の分散時には前記の冷却工程を設置することが有効である。

冷却器は、その所要熱交換量に応じて、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。

また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なものを選べばよい。

冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20 deg C の井水や冷凍機で処理した5~10 deg C の冷水、また必要に応じて-30 deg C のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することもできる。

【0057】

本発明の分散操作では、水性溶媒可溶な分散剤(分散助剤)の存在下で有機カルボン酸銀塩を分散することが好ましい。

分散助剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポ

range of 900 - 3000 kg/cm² is desirable, flow rate pressure difference at time of 300 m/sec~600 m/sec, pressure drop is range of 1500 - 3000 kg/cm², furthermore it is desirable.

according to need be able to select dispersing frequency, usually number of treatments of the one time~10 times is chosen, but number of treatments of one time~thrice extent is chosen from point of productivity.

As what under high pressure designates this kind of aqueous dispersion as high temperature becomes desirable, with kind of high temperature which exceeds 90 deg C the particle size easy to become large from point of dispersibility, photographic behavior, there is a tendency where fog becomes high.

Therefore, with this invention before converting to aforementioned high pressure, high flow rate, step or step, after pressure drop or including cooling step in these both steps, temperature of this kind of water dispersion it is maintained at range of 5 - 90 deg C by cooling step, to be desirable, furthermore range of preferably 5~80 deg C, Especially 5 - It is maintained at range of 65 deg C, it is desirable.

Especially, aforementioned cooling step is installed is effective when dispersing high pressure of range of 1500 - 3000 kg/cm².

As for cooler, those which use static mixer for duplex tube and the duplex tube according to necessary amount of exchanged heat, multiple tube type heat exchanger, helical tube type heat exchanger etc can be selected appropriately.

In addition, in order to increase efficiency of heat exchange, considering use pressure, preferred ones such as thickness, thickness and material of tube it should have chosen.

coolant which is used for cooler, from amount of exchanged heat, it can do also well water of 20 deg C and cold water, of 5 - 10 deg C which were treated with refrigerator and to use ethylene glycol/ water or other coolant of according to need-30 deg C.

【0057】

With dispersion operation of this invention, organic carboxylic acid silver salt is dispersed under existing of aqueous solvent soluble dispersant (dispersing aid) is desirable.

As dispersing aid, copolymer, maleic acid copolymer, maleic acid monoester copolymer, acrylo methyl propane sulfonic acid copolymer or other synthetic anionic polymer, carboxymethyl starch, carboxymethyl cellulose or other semisynthetic anionic polymer of for example polyacrylic acid, acrylic acid, anionic, nonionic, cationic surfactant

リマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開平 7-350753 号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができるが、ポリビニルアルコール類、水溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

【0058】

分散助剤は、分散前に有機カルボン酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機カルボン酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機カルボン酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機カルボン酸銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。

分散前後または分散中に適当な pH 調整剤により pH コントロールしても良い。

【0059】

機械的に分散する以外にも、pH コントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下で pH を変化させて微粒子化させても良い。

このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0060】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。

また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0061】

本発明の有機カルボン酸銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ(体積加重平均直径)は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

and other polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, carboxymethyl cellulose of compound, or public knowledge which is stated in alginic acid, pectin acid or other anionic polymer, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-350753 number, selecting polymeric compound which exists in polymer, or gelatin or other natural world of hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose or other public knowledge appropriately, you can use, but polyvinyl alcohol and water soluble cellulose derivatives especially are desirable.

【0058】

but dispersing aid mixes with powder of organic carboxylic acid silver salt or the organic carboxylic acid silver salt of wet cake state before dispersing, fact that you send to dispersing machine as slurry is general method, with state which beforehand is mixed with organic carboxylic acid silver salt administering treatment with thermal processing and solvent, as organic carboxylic acid silver salt powder or wet cake is good.

pH it is good controlling on dispersed front and back or while dispersing with suitable pH adjustment medicine.

【0059】

In addition to to mechanical dispersing, pH by fact that it controls coarse dispersion it does in solvent, after that, changing, the making fine particles it is good doing pH under existing of dispersing aid.

It is good using organic solvent this time, as solvent which is used for coarse dispersion, usually organic solvent is removed after making fine particles ending.

【0060】

dispersion which is manufactured retains while agitating with objective which holds down settling of fine particle when retaining, it is possible also to retain with state (state which uses for example gelatin and makes gel) where viscosity is high with the hydrophilic colloid.

In addition, it is possible also to add antiseptic with objective which prevents microbe or other propagation when retaining.

【0061】

particle size (volume weighted average diameter) of organic carboxylic acid silver salt solid fine particle dispersion of this invention irradiates the laser light to solid fine particle dispersion which is dispersed in for example liquid, seeks from the particle size (volume weighted average diameter) which is acquired by seeking self correlation function for change with time of the fluctuation of scattered light, it is possible.

平均粒子サイズ $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。

より好ましくは平均粒子サイズ $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは平均粒子サイズ $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下である。

【0062】

有機カルボン酸銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。

具体的には、体積加重平均直径の標準偏差を体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が 80%以下、より好ましくは 50%以下、更に好ましくは 30%以下である。

【0063】

有機カルボン酸銀塩の形状の測定方法としては有機カルボン酸銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

【0064】

本発明に用いる有機カルボン酸銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機カルボン酸銀塩と水から成るものである。

有機カルボン酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機カルボン酸銀塩の全体に占める割合は 5~50 重量%であることが好ましく、特に 10~30 重量%の範囲が好ましい。

前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機カルボン酸銀塩に対して 1~30 重量%、特に 3~15 重量%の範囲が好ましい。

【0065】

本発明では有機カルボン酸銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光性記録材料を製造することが可能であるが、有機カルボン酸銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機カルボン酸銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1~30 モル%の範囲が好ましく、更に 3~20 モル%、特に 5~15 モル%の範囲が好ましい。

混合する際に 2 種以上の有機カルボン酸銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

solid fine particle dispersion of average particle size $0.05 \mu\text{m}$ or greater $10.0 \mu\text{m}$ or less is desirable.

more preferably average particle size $0.1 \mu\text{m}$ or greater $5.0 \mu\text{m}$ or less, furthermore it is a preferably average particle size $0.1 \mu\text{m}$ or greater $2.0 \mu\text{m}$ or less.

【0062】

particle size distribution of organic carboxylic acid silver salt is monodisperse, it is desirable.

Concretely, percent (variance) of value which divides standard deviation of volume weighted average diameter at volume weighted average diameter 80% or less, more preferably 50 % or less, furthermore is preferably 30 % or less.

【0063】

It seeks from transmission electron microscope image of organic carboxylic acid silver salinity scattering ones, as the measurement method of shape of organic carboxylic acid silver salt it is possible .

【0064】

organic carboxylic acid silver salt solid fine particle dispersion which is used for this invention at least is the organic carboxylic acid silver salt and something which consists of water.

Ratio of organic carboxylic acid silver salt and water is not something which is specially limited. Ratio which is occupied in entirety of organic carboxylic acid silver salt is 5 - 50 weight%, it is desirable , range of especially 10 - 30 weight% is desirable.

It is desirable to use aforementioned dispersing aid, but smallest amount it is desirable to use in range which is suited in order to designate particle size as minimum, range of 1 - 30 weight%, especially 3 - 15 weight% is desirable vis-a-vis organic carboxylic acid silver salt.

【0065】

TRANSLATION STALLED this invention organic carboxylic acid saline photosensitive silver saline photosensitive recording material organic carboxylic acid salt photosensitive silver salt mixing ratio objective organic carboxylic acid salt photosensitive silver salt mole % mole %, mole %

When mixing, as for mixing organic carboxylic acid silver saline dispersed liquid of 2 kinds or more and photosensitive silver saline dispersed liquid of 2 kinds or more, it is a method which is desirably used for adjusting photographic behavior.

[0066]

本発明の有機カルボン酸銀塩は所望の量で使用するが、記録材料 1m² 当たりの量で示して、銀量として 0.1~5g/m² が好ましく、さらに好ましくは 1~3g/m² である。

[0067]

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。

また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。

構造としては好ましくは 2~5 重構造、より好ましくは 2~4 重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

[0068]

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー 1978 年 6 月の第 17029 号、および米国特許第 3,700,458 号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機カルボン酸銀塩と混合する方法を用いる。

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には 0.20 μm 以下、より好ましくは 0.01 μm 以上 0.15 μm 以下、更に好ましくは 0.02 μm 以上 0.12 μm 以下がよい。

ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。

また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

[0066]

You can use organic carboxylic acid silver salt of this invention with desired amount, but showing at quantity per recording material 1m², 0.1 - 5 g/m² are desirable as the silver amount, furthermore it is a preferably 1~3g/m².

[0067]

As for photosensitive silver halide which is used for this invention, as for especially restriction it is not as halogen composition, can use silver chloride, silver bromochloride, silver bromide, silver iodobromide, silver iodochlorobromide.

distribution of halogen composition inside particle is good even with uniform, is possible to be something where halogen composition changes in step, or to be something which changes in continuous is possible.

In addition, silver halide particle which possesses core/shell structure can be used desirably.

core/shell particle of preferably 2~5-fold structure, more preferably 2~4-fold structure can be used as structure.

In addition localized is done also technology which can use silver bromide for surface of silver chloride or silver bromochloride particle desirably.

[0068]

formation method of photosensitive silver halide is informed with this industry well, can use the No. 17029, of for example Research Disclosure 1978 June and method which is stated in U.S. Patent 3,700,458 number, but photosensitive silver halide is manufactured concretely by adding silver-supplying compound and the halogen-supplying compound in gelatin or other polymer solution, method which after that is mixed with organic carboxylic acid silver salt is used.

As for particle size of photosensitive silver halide, small thing to be desirable 0.20 μm or less, more preferably 0.01 μm or greater 0.15 μm or less, furthermore preferably 0.02 μm or greater 0.12 μm or less is good concretely because of objective which holds down clouding after image formation low.

particle size referred to here, when silver halide particle is so-called regular crystal of cube or octahedron, is length of corner of silver halide particle.

In addition, when silver halide particle is platelet particle, when converting to circular image of same surface area as projected surface area of main surface, it is diameter.

その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0069】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは 100:1~2:1、より好ましくは 50:1~3:1 がよい。

更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。

その割合としては 50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用した T.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

【0070】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第 VII 族あるいは第 VIII 族(第 7~10 族)の金属または金属錯体を含有する。

周期律表の第 VII 族あるいは第 VIII 族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。

これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。

好ましい含有率は銀 1 モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。

具体的な金属錯体の構造としては特開平 7-225449 号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0071】

In addition when it is not a regular crystal, in case of for example spherical particle, rod shape particle or other, when thinking volume of silver halide particle and of identical sphere, it is diameter.

【0069】

cube, octahedron, platelet particle, spherical particle, rod shape particle, potato-shaped particle etc can be listed as shape of silver halide particle, but regarding to this invention, especially, cubic particle, platelet particle is desirable.

average aspect ratio when platelet is used preferably 100:1~2:1, more preferably 50:1~3:1 is good.

Furthermore, corner of silver halide particle circle can use also particle which it waited desirably.

Concerning surface index (mirror exponent) of outer surface of photosensitive silver halide particle there is no especially restriction. Ratio which (100) surface where spectral sensitization efficiency when spectral sensitizing pigment adsorbs is high occupies is high, it is desirable.

50% or more is desirable as ratio, 65% or more is more desirable, 80% or more furthermore is desirable.

ratio of mirror exponential (100) surface it seeks T.Tani; Journal of Imaging Science which utilizes adsorption dependency of (111) surface and (100) surface in adsorbing of sensitizing dye (8750 - 9237, PSENAC), with method which is stated in 29,165 (1985) it is possible.

【0070】

photosensitive silver halide particle of this invention contains Group VII of Periodic Table or metal or metal complex of Group VIII (7th~Group 10).

It is a preferably rhodium, rhenium, ruthenium, osmium, iridium as Group VII of Periodic Table or metal of Group VIII or center metal of metal complex.

These metal complex it is good with even 1 kind and, complex of same kind metal and dissimilar metal 2 kinds or more it is possible to jointly use.

As for desirable content range of 1×10^{-3} mole is desirable from 1×10^{-9} mole vis-a-vis silver 1 mole, range of 1×10^{-4} mole is more desirable from 1×10^{-8} mole.

metal complex of structure which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-225449 number etc as the structure of exemplary metal complex can be used.

【0071】

本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。

例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサブロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。

これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えば KCl, NaCl, KBr, NaBr 等)を添加する方法を用いることができる。

水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

[0072]

これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-8} モル~ 5×10^{-6} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル~ 1×10^{-6} モルである。

[0073]

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

[0074]

本発明に用いられるルテニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭 63-2042 号、特開平 1-285941 号、同 2-20852 号、同 2-20855 号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。

特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$[ML_6]^{n-}$

ここで M は Ru, Re, または Os を表し、L は配位子を表し、n は 0, 1, 2, 3 または 4 を表す。

[0075]

この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられ

water soluble rhodium compound can be used as rhodium compound which is used for this invention.

With for example halorhodium (III) compound, or rhodium complex salt those which have halogen, amines, oxalato etc as ligand. You can list for example hexachloro rhodium (III) complex salt, penta chloro aquo rhodium (III) complex salt, tetrachloro di aquo rhodium (III) complex salt, hexa bromo rhodium (III) complex salt, hexammine rhodium (III) complex salt, trizalato rhodium (III) complex salt etc.

These rhodium compound are used, melting in water or suitable solvent, but solution of rhodium compound method of being well done generally in order to bestabilized. namely, hydrogen halide aqueous solution (for example hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydrofluoric acid etc), or method which adds alkali halide (for example KCl, NaCl, KBr, NaBr etc) can be used.

Adding another silver halide particle where rhodium dope is made time of silver halide manufacturing, beforehand instead of using water solubility rhodium, also it is possible to melt.

[0072]

addition quantity of these rhodium compound range of per mole of silver halide 1×10^{-8} mole~ 5×10^{-6} mole is desirable, it is a particularly preferably 5×10^{-8} mole~ 1×10^{-6} mole.

[0073]

It adds these compound, when producing silver halide emulsion particle and coating fabric before doing emulsion, in each step as needed, it is possible, but it adds at time of especially emulsion formation, is installed in silver halide particle it is desirable.

[0074]

rhenum, ruthenium, osmium which is used for this invention Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-2042 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-285941 number, same 2-20852, same is added in form of water soluble complex whichin 2-20855 etc is stated.

Especially, you can list hexacoordinate complex which is shown with formula belowas desirable ones.

$[ML_6]^{ⁿ⁻}$

M displays Ru, Re, or Os here, L displays the ligand, n displays 0, 1, 2 and 3 or 4.

[0075]

In this case, as for counterion it can use ammonium or alkali metal ionwith importance.

る。

【0076】

また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。

以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0077】

[ReCl6]3-	[ReBr6]3-	[ReCl5(NO)]2-
[ReCl6] 3 -	[ReBr6] 3 -	[ReCl5 (NO)] 2 -
[Re(NS)Br5]2	[Re(NO)(CN)5]2	[Re(O)2(CN)4]3-
[Re (NS) Br5] 2	[Re (NO) (CN) 5] 2	[Re (O) 2 (CN) 4] 3 -
[RuCl6]3-	[RuCl4(H2O)2]-	[RuCl5(H2O)]2-
[RuCl6] 3 -	[RuCl4 (H2O) 2] -	[RuCl5 (H2O)] 2 -
[RuCl5(NO)]2	[RuBr5(NS)]2-	
[RuCl5 (NO)] 2	[RuBr5 (NS)] 2 -	
[Ru(CO)3Cl3]2- [Ru(CO)Cl5]2-		[Ru(CO)Br5]2-
[Ru (CO) 3 Cl3] 2 - [Ru (CO) Cl5] 2 -		[Ru (CO) Br5] 2 -
[OsCl6]3-	[OsCl5(NO)]2-	[Os(NO)(CN)5]2-
[OsCl6] 3 -	[OsCl5 (NO)] 2 -	[Os (NO) (CN) 5] 2 -
[Os(NS)Br5]2	[Os(O)2(CN)4]4	
[Os (NS) Br5] 2	[Os (O) 2 (CN) 4] 4	

【0078】

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-5} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。

【0079】

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階

metal ionwith importance.

【0076】

In addition you can list halide compound ligand, cyanide ligand, cyanate ligand, nitrosyl ligand, thionitrosyl ligand etc as desirable ligand.

Example of concrete complex which is used for this invention below is shown, but this invention is not something which is limited in this.

【0077】

【0078】

addition quantity of these compound range of per mole of silver halide 1×10^{-9} mole～ 1×10^{-5} mole is desirable, it is a particularly preferably 1×10^{-8} mole～ 1×10^{-6} mole.

【0079】

It adds these compound, when producing silver halide emulsion particle and coating fabric before doing emulsion, in

において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0080】

これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくは NaCl、KCl と一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。

特に粉末もしくは NaCl、KCl と一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0081】

粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0082】

本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。

これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えば KCl、NaCl、KBr、NaBr 等)を添加する方法を用いることができる。

水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0083】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。

each step as needed, it is possible, but it adds at time of especially emulsion formation, is installed in silver halide particle it is desirable .

【0080】

Adding these compound in grain forming of silver halide, to install in silver halide particle, powder of metal complex or aqueous solution which is melted in NaCl, KCl and simultaneous, method of adding to water soluble salt in grain forming or in the water solubility halide solution. Or when silver salt and halide solution are mixed simultaneously, of adding as solution of third manufacturing silver halide particle with method of 3 liquid simultaneous mixtures method. Or there is a method etc which throws aqueous solution of metal complex of the necessary amount to reactor in grain forming.

method which adds especially powder or aqueous solution which is melted in NaCl, KCl and simultaneous, to water solubility halide solution is desirable.

【0081】

It adds to particle surface, at time immediately after or physical ripening the grain forming middle or when ending or time of chemical ripening it is possible also to throw aqueous solution of metal complex of necessary amount to the reactor.

【0082】

various ones can be used as iridium compound which is used with this invention, but you can list for example hexachloro iridium, hexammine iridium, trioxalato iridium, hexacyano iridium, penta chloro nitrosyl iridium etc.

These iridium compound are used, melting in water or suitable solvent, but solution of iridium compound method of being well done generally in order to be stabilized. namely, hydrogen halide aqueous solution (for example hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydrofluoric acid etc), or method which adds alkali halide (for example KCl, NaCl, KBr, NaBr etc) can be used.

Adding another silver halide particle where iridium dope is made time of silver halide manufacturing, beforehand instead of using water solubility iridium, also it is possible to melt.

【0083】

Furthermore it is possible to silver halide particle which is used for this invention, to contain cobalt, iron, nickel, chromium, palladium, platinum, gold, thallium, copper, lead, or other metal atom.

コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。

具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0084】

上記金属はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-9} ~ 1×10^{-4} モルが好ましい。

また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0085】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0086】

本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1 価でも+3 価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。

代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシッド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

【0087】

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル以上 10^{-3} モル以下、より好ましくは 10^{-6} モル以上 5×10^{-4} モル以下である。

【0088】

本発明のハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。

他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法など

hexacyano metal complex can be used desirably cobalt, iron, chromium, furthermore concerning the compound of ruthenium.

As embodiment, you can list ferricyanide ion, ferrocyanide ion, hexacyanocobaltate ion, hexacyano chromic acid ion, hexacyano ruthenium acid ion etc, but it is not something which is limited in these.

metal complex in silver halide containing and to core to high concentration it may contain in uniform, or in shell part in high concentration containing well especially restriction there is not.

【0084】

Above-mentioned metal per mole of silver halide 1×10^{-9} ~ 1×10^{-4} mole is desirable.

In addition, above-mentioned metal is contained, it can add at the time of particle manufacturing to metal salt of shape of simple salt, double salt, or the complex salt.

【0085】

photosensitive silver halide particle desalting is possible by, water wash of method which is informed with this industry such as noodle method, flocculation method, but regarding to this invention, desalting doing, it is not necessary to do.

【0086】

When gold sensitization is administered to silver halide emulsion of this invention, even when oxidation number of gold +univalent as gold sensitizer which is used, gold compound which is good with as many as +trivalent, as gold sensitizer usually, is used can be used.

You can list chloroauric acid, potassium chloroaurate, auric trichloride, potassium auric thiocyanate, potassium iodoaurate, tetracyanoauric acid, ammonium aurothiocyanate, pyridyl trichlorogold etc as representative example.

【0087】

addition quantity of gold sensitizer differs depending upon various condition, but it is a per mole of silver halide 10^{-7} mole or more 10^{-3} mole or less, more preferably 10^{-6} mole or more 5×10^{-4} mole or less as criterion.

【0088】

silver halide emulsion of this invention jointly uses gold sensitization and other chemical sensitization is desirable.

As method of other chemical sensitization, sulfur sensitization method, selenium sensitization method, tellurium

の知られている方法を用いることができる。

金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0089】

本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40 deg C 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。

好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。

硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時の pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-2} モルであり、より好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-3} モルである。

【0090】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。

すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して 40 deg C 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

不安定型セレン化合物としては特公昭 44-15748 号、同 43-13489 号、特開平 4-25832 号、同 4-109240 号、同 4-324855 号等に記載の化合物を用いることができる。

特に特開平 4-324855 号中の一般式(VIII) および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0091】

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン

sensitization method, noble metal sensitization method or other method which is known can be used.

When you use combining with gold sensitization method, for example sulfur sensitization method and gold sensitization method, selenium sensitization method and the gold sensitization method, sulfur sensitization method and selenium sensitization method and gold sensitization method, sulfur sensitization method and tellurium sensitization method and gold sensitization method, sulfur sensitization method and the selenium sensitization method and tellurium sensitization method and gold sensitization method etc are desirable.

【0089】

sulfur sensitization which is used for this invention desirably, usually, adding the sulfur sensitizer, is done by constant time agitating emulsion with high temperature of 40 deg C or greater.

Other than sulfur compound which uses compound of public knowledge as sulfur sensitizer to be possible, is included in for example gelatin, various sulfur compound, for example thiosulfuric acid salt and the thioureas, thiazoles, rhodanine etc can be used.

Desirable sulfur compound, thiosulfuric acid salt, is thiourea compound.

addition quantity of sulfur sensitizer changes under size or other various condition of pH, temperature, silver halide particle at the time of chemical ripening, but with per mole of silver halide 10^{-7} ~ 10^{-2} mole, it is a more preferably 10^{-5} ~ 10^{-3} mole.

【0090】

selenium compound of public knowledge can be used as selenium sensitizer which is used for the this invention.

namely, usually, adding unstable type and/or non-unstable form selenium chemical compound, it is done by constant time agitating emulsion with high temperature of 40 deg C or greater.

Japan Examined Patent Publication Sho 44- 15748 number and same 43 - 13489, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 25832 number, same 4 - is stated compound which can be used 109240, same in 4 - 324855 etc as unstable selenium compound.

Especially, General Formula in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 324855 number (VIII) and compound which is shown with (IX) is used, it is desirable.

【0091】

tellurium sensitizer which is used for this invention, is

化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。

ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平 5-313284 号に記載の方法で試験することができる。

テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te 結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te 結合を有する化合物、含 Te ヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。

具体的には、米国特許第 1,623,499 号、同第 3,320,069 号、同第 3,772,031 号、英国特許第 235,211 号、同第 1,121,496 号、同第 1,295,462 号、同第 1,396,696 号、カナダ特許第 800,958 号、特開平 4-204640 号、特願平 3-53693 号、同 3-131598 号、同 4-129787 号、ジャーナル オブ ケミカル ソサイアティー ケミカル コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635(1980), ibid 1102(1979), ibid 645(1979)、ジャーナル オブ ケミカル ソサイアティー パーキン・トランザクション(J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191(1980)、S.パタイ(S.Patai) 編、ザ・ケミストリー オブ オーガニック セレニウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1(1986)、同 Vol.2(1987)に記載の化合物を用いることができる。

特に特開平 5-313284 号中の一般式 (II),(III),(IV) で示される化合物が好ましい。

【0092】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5~8、pAg としては 6~11、好ましくは 7~10 であり、温度としては 40~95 deg C、好ましくは 45~85 deg C である。

compound which forms the tellurium conversion silver which is presumed that in silver halide particle surface or the internal, it becomes sensitization nucleus.

It can test with method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-31 3284 number concerning tellurium conversion silver production rate in silver halide emulsion.

for example diacyltelluride and bis (oxycarbonyl) telluride, bis (carbamo yl) telluride, diacyltelluride and bis (oxycarbonyl) di telluride, bis (carbamo yl) di telluride, compound, tellurocarbonate, Te-organyl tellurocarboxylate ester and the di (poly) telluride which possess P=Te bond, compound, Te-containing heterocyclic ring and tellurocarbonyl compound, inorganic tellurium compound, colloidal tellurium etc which possess telluride, telluro, telluroacetal, tellurosulfonate and P-Te bond can be used as tellurium sensitizer.

Concrete, U.S. Patent 1,623,499 number, same No. 3,320,069 number, same No. 3,772,031 number, the English Patent No. 235,211 number, same No. 1,121,496 number, same No. 1,295,462 number, same No. 1,396,696 number, Canadian Patent No. 800,958 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 204640 number and Japan Patent Application Hei 3- 53693 number, the same 3 - 131,598, same 4 - 129787, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (0022 - 4936, JCCCAT)) 635 (1980), ibid 1102 (1979), the ibid 645 (1979), Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions (Journal of the Chemical Society (JCSIA) Perkin. Trans.) 1 and 2191 (1980), S. Patai (S. Patai) compilation, the the * chemistry * of * organic * selenium * and * tellurium * compounds (The Chemistry of organic Selenium and Tellurium compounds), Vol.1 (1986), compound which is stated in same Vol.2 (1987) can be used.

General Formula in especially Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-31 3284 number (II), (III), compound which is shown with (IV) is desirable.

【0092】

amount used of selenium and tellurium sensitizer which are used with this invention changes under silver halide particle, chemical ripening conditions etc for using, but per mole of silver halide 10^{-8} ~ 10^{-2} mole, preferably 10^{-7} ~ 10^{-3} mole extent is used generally.

As condition of chemical sensitization in this invention there is not especially restriction. 5 - 8, as pAg as pH 6 - 11, with preferably 7~10, they are 40~95 deg C, preferably 45~85 deg C as temperature.

【0093】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0094】

本発明においては、還元増感を用いることができる。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。

また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0095】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許 293,917 号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0096】

本発明に用いられる感光性記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0097】

本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機カルボン酸銀塩 1 モルに対して感光性ハロゲン化銀 0.01 モル以上 0.5 モル以下が好ましく、0.02 モル以上 0.3 モル以下がより好ましく、0.03 モル以上 0.25 モル以下が特に好ましい。

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機カルボン酸銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機カルボン酸銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機カルボン酸銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して

【0093】

In process of formation or physical ripening of silver halide particle cadmium salt, sulfite salt, lead salt, thallium salt etc it is possible to coexist to silver halide emulsion which is used for this invention.

【0094】

Regarding to this invention, you can use reductive sensitization.

for example tin (I) chloride, amino imino methane sulfinic acid, hydrazine derivative, borane compound, silane compound, polyamine compound etc can be used for other than ascorbic acid, thiourea dioxide as the exemplary compound of reductive sensitization method.

In addition, pH of emulsion keeping 7 or greater or pAg in 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing.

In addition, reductive sensitization it is possible by introducing single addition portion of the silver ion in grain forming.

【0095】

silver halide emulsion of this invention may add thio sulfonic oxide with method which is shown in Europe Japan Unexamined Patent Publication 293,917 number.

【0096】

silver halide emulsion in photosensitive recording material which is used for this invention, is good with also just one kind and, 2 kinds or more (Those where for example average particle size differs. Those where halogen composition differs. Those where crystal habit differs. Those where condition of chemical sensitization differs.) it is possible to jointly use.

【0097】

As amount used of photosensitive silver halide of this invention photosensitive silver halide 0.01 mole or more 0.5 mole or less is desirable vis-a-vis organic carboxylic acid silver salt 1 mole, 0.02 mole or more 0.3 mole or less are more desirable, 0.03 mole or more 0.25 mole or less especially are desirable.

silver halide particle and organic carboxylic acid silver salt which respectively it manufactures end concerning mixing method and mixing condition of photosensitive silver halide and organic carboxylic acid silver salt which are manufactured separately, method of mixing with high-speed stirrer and ball mill, sand mill, colloid mill, vibrating mill, homogenizer etc. Or mixing photosensitive silver halide which it manufactures ends with timing of the any

有機カルボン酸銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0098】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow 著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0099】

本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでも良い。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等を用いることができる。

本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A 項(1978年12月p.23)、同Item1831X 項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0100】

赤色光への分光増感の例としては、He-Ne レーザー、赤色半導体レーザーや LED などのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭 54-18726 号に記載の I-1 から I-38 の化合物、特開平 6-75322 号に記載の I-1 から I-35 の化合物および特開平 7-287338 号に記載の I-1 から I-34 の化合物、特公昭 55-39818 号に記載の色素 1 から 20、特開昭 62-284343 号に記載の I-1 から

which is in midst of manufacturing organic carboxylic acid silver salt, there is a method etc which, manufactures organic carboxylic acid silver salt, but if effect of this invention appears in fully, in there is not especially restriction.

【0098】

addition time where is desirable to inside of image-forming layer coating solution of silver halide of this invention, from 180 min ago which coating fabric are done from immediately before and before preferably 60 min they are 10 second ago, but if effect of this invention appears in fully concerning mixing method and the mixing condition, regarding there is not especially restriction.

average residence time which was calculated from addition flow and liquid feed rate to coater as exemplary mixing method there is a method which uses static mixer etc which is stated in method and N.Harnby, M.F.Edwards, A.W. Nienow work and Chap.8 etc of Takahashi Koji meaning "liquid mixing technology" (Nikkan Kogyo Shimbunsha publication, 1989) which with tank which it tries to be desired time mixes.

【0099】

Occasion where it adsorbs into silver halide particle as sensitizing dye in the this invention, with desired wavelength domain if it is something which spectral sensitizing it is possible silver halide particle, it is good any ones.

As sensitizing dye, cyanine dye, merocyanine dye, complex cyanine dye, complex merocyanine dye, holopolar cyanine dye, styryl dye, hemicyanine dye, oxonol dye, hemioxonol dye etc can be used.

useful sensitizing dye which is used for this invention for example RESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-Item A (1978 December p.23), in same Item1831X section (1979 August p.437) statement or is stated in literature which quotation is done.

Especially, sensitizing dye which possesses various laser imager, scanner, image setter and spectrum sensitivity which is suited for spectral characteristic of light source of photoengraving camera can be selected profitably.

【0100】

As example of spectral sensitizing to red light, vis-a-vis He-Ne laser, red color semiconductor laser and the LED or other so-called red light source, From I-1 which is stated in dye 1 to 20, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-284343 number which from the I-1 which from I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-18726 number is stated in compound, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-75322 number of I-38 from

I-37 の化合物および特開平 7-287338 号に記載の I-1 から I-34 の化合物などが有利に選択される。

[0101]

750~1400nm の波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサントン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。

有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。

上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。

例えば、米国特許 3,761,279 号、同 3,719,495 号、同 3,877,943 号、英国特許 1,466,201 号、同 1,469,117 号、同 1,422,057 号、特公平 3-10391 号、同 6-52387 号、特開平 5-341432 号、同 6-194781 号、同 6-301141 号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

[0102]

本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭 62-58239 号、同 3-138638 号、同 3-138642 号、同 4-255840 号、同 5-72659 号、同 5-72661 号、同 6-222491 号、同 2-230506 号、同 6-258757 号、同 6-317868 号、同 6-324425 号、特表平 7-500926 号、米国特許 5,541,054 号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平 3-163440 号、同 6-301141 号、米国特許 5,441,899 号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭 47-6329 号、同 49-105524 号、同

compound of I-35 and I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-287338 number is stated in the compound, Japan Examined Patent Publication Sho 55-39818 number of I-34 compound of I-37 and compound etc of I-34 are selected profitably from I-1 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-287338 number.

[0101]

Vis-a-vis semiconductor laser illuminant of wavelength domain of 750 - 1400 nm, the sensitization is possible profitably to spectral with various known dye which includes cyanine, merocyanine, styryl, hemicyanine, oxonol, hemioxonol and xanthene dye.

useful cyanine dye is cyanine dye which possesses for example thiazoline nucleus, oxazoline nucleus, pyrroline nucleus, pyridine nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, selenazole nucleus and imidazole nucleus or other basic nucleus.

Desirable ones thiohydantoin nucleus, rhodanine nucleus, oxazolidine dion nucleus, thiazoline dion nucleus, barbituric acid nucleus, thiazolinone nucleus, malononitrile nucleus and pyrazolone nucleus or other acidic nucleus include with useful merocyanine dye in addition to above-mentioned basic nucleus.

In above-mentioned cyanine and merocyanine dye, those which possess the imino group or carboxyl group are especially effective.

for example U.S. Patent 3,761,279 number, same 3,719,495, same 3,877,943, English patent 1,466,201 number, same 1,469,117, same 1,422,057, Japan Examined Patent Publication Hei 3- 103 91 number and same 6 - 52387, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341432 number, same 6 - 194781, same, it is possible to select suitably from known kind of dye which is stated in 6 -301 141.

[0102]

Especially as for desirable ones, cyanine dye which possesses thioether bond-containing substituent (dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 58239 number, same 3 - 138638, same 3 - 138642, same 4 - 255840, same 5 - 72659, same 5 - 72661, same 6 - 222491, same 2 - 230506, same 6 - 258757, same 6 - 317,868, same 6- 324425, Japanese Publication of International Patent Application 7-500926 number and U.S. Patent 5,541,054 number as example), dye which possesses carboxylic acid group (dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 163440 number and same 6 - 301 141, U.S. Patent 5,441,899 number as example), you can list merocyanine dye, multinuclei merocyanine dye and multinuclei cyanine dye

51-127719号、同 52-80829号、同 54-61517号、同 59-214846号、同 60-6750号、同 63-159841号、特開平 6-35109号、同 6-59381号、同 7-146537号、同 7-146537号、特表平 55-50111号、英国特許 1,467,638号、米国特許 5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

[0103]

また、J-band を形成する色素として米国特許 5,510,236号、同 3,871,887号の実施例 5記載の色素、特開平 2-96131号、特開昭 59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

[0104]

これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は Research Disclosure 176 巻 17643(1978 年 12 月発行)第 23 頁 IV の J 項、あるいは特公昭 49-25500 号、同 43-4933 号、特開昭 59-19032 号、同 59-192242 号等に記載されている。

[0105]

増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

[0106]

また、米国特許 3,469,987 号明細書等の開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、

(dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-6329 number, same 49 - 105524, same 51 - 127719, same 52 - 80829, same 54 - 61517, same 59 - 214846, same 60 - 6750, same 63 - 159841, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-35109 number, same 6 - 59381, same 7 - 146537, same 7 - 146537, Japanese Publication of International Patent Application 55-50111 number, English patent 1,467,638 number and U.S. Patent 5,281,515 number) as structure of dye which is used for this invention.

[0103]

In addition, U.S. Patent 5,510,236 number, dye, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 961 31 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-48753 number which are stated in Working Example 5 of same 3,871,887 can be disclosed as dye which forms J-band, can use for this invention desirably.

[0104]

It is possible to use these sensitizing dye for alone, 2 kinds or more combining, touse it is possible.

Combination of sensitizing dye especially is used often with objective of strong color sensitization.

With sensitizing dye, with substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitizing action substantially, it is possible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion.

substance which shows combination and strong color sensitization of dye which shows useful sensitizing dye, strong color sensitization is stated J section, or Japan Examined Patent Publication Sho 49-25500 number and same 43 - 4933, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-19032 number of research Disclosure Vol. 176 17643 (1978 December issues) p. 23 IV, same in 59 - 192242 etc.

[0105]

sensitizing dye is added in silver halide emulsion, it is possible to disperse those in emulsion directly and, or melting in alone or mixed solvent of the water and methanol, ethanol, propanol, acetone, methyl cellosolve, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, 2,2,2-trifluoroethanol, 3-methoxy-1-propanol, 3-methoxy-1-butanol, 1-methoxy-2-propanol, N, N-dimethylformamide or other solvent, it is possible to add to emulsion.

[0106]

In addition, as disclosed in U.S. Patent 3,469,987 specification etc, dye is melted in the organic solvent of volatile, this solution is dispersed in water or hydrophilic colloid, method this dispersion being added to in emulsion. As

特公昭 44-23389 号、同 44-27555 号、同 57-22091 号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許 3,822,135 号、同 4,006,025 号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭 53-102733 号、同 58-105141 号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭 51-74624 号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。

また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0107】

本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。

例えば米国特許 2,735,766 号、同 3,628,960 号、同 4,183,756 号、同 4,225,666 号、特開昭 58-184142 号、同 60-196749 号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭 58-113920 号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。

また、米国特許 4,225,666 号、特開昭 58-7629 号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0108】

本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ~ 1 モルが好ましく、 10^{-4} ~ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

Japan Examined Patent Publication Sho 4 4- 23389 number, same 44 - 27555, same in 57 - 22091 etc disclosed, method of melting dye in acid, this solution adding in emulsion, adding to in emulsion coexisting, with acid or base as aqueous solution. TRANSLATION STALLED As Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 102733 number, same disclosed in 58 - 105141, dispersing the dye directly in hydrophilic colloid, method of adding dispersion in the emulsion. As disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 1- 74624 number, it melts dye making use of the compound which red shift is done, it is possible also to use method which adds this liquid to in emulsion. U.S. Patent 3,822,135 specifications surfactant aqueous solution colloid dispersion emulsion

In addition, it is possible also to use ultrasound for melting.

【0107】

time which adds sensitizing dye which is used for this invention in the silver halide emulsion of this invention is useful so far and it is good in any step of the emulsion preparation which is recognized .

As for example U.S. Patent 2,735,766 number and same 3,628,960, same 4,183,756, same 4,225,666, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-184142 number, disclosed in same 60 - 196749 or other specification, way in time, desalting step before grain forming process and/or desalting of silver halide from after and/or desalting it is disclosed in time, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-113920 number or other specification to before starting chemical ripening, after time, chemical ripening immediately before chemical ripening or in the step, Before if emulsion of time to coating fabric is applied, it is, it is possible to be added in what time, step.

In addition, way U.S. Patent 4,225,666 number, it is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-7629 number or other specification, same compound with alone, in for example grain forming process and you divide in chemical ripening process or after chemical ripening completing or combining with compound of different kind structure, before chemical ripening or in step and such as divide after completing doing dividing, it is possible to add, Dividing, changing kind of combination of compound and compound which it adds, it is possible to add.

【0108】

Adjusting to sensitivity and fog or other performance, as amount used of sensitizing dye in the this invention it is possible to be a desired amount, but per mole of silver halide 10^{-6} ~ 1 mole of photosensitive layer is desirable, 10^{-4} ~ 10^{-1} mole furthermore are desirable.

[0109]

本発明の記録材料には有機カルボン酸銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。

有機カルボン酸銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。

フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。

還元剤は、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対して 5~50%(モル)含まれることが好ましく、10~40 モル%で含まれることがさらに好ましい。

還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。

画像形成層以外の層に添加する場合は銀 1 モルに対して 10~50 モル%と多めに使用することが好ましい。

また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカースーであってもよい。

[0110]

有機銀塩を利用した記録材料においては広範囲の還元剤が開示 46-6074 号、同 47-1238 号、同 47-33621 号、同 49-46427 号、同 49-115540 号、同 50-14334 号、同 50-36110 号、同 50-147711 号、同 51-32632 号、同 51-1023721 号、同 51-32324 号、同 51-51933 号、同 52-84727 号、同 55-108654 号、同 56-146133 号、同 57-82828 号、同 57-82829 号、特開平 6-3793 号、米国特許 3,667,958 号、同 3,679,426 号、同 3,751,252 号、同 3,751,255 号、同 3,761,270 号、同 3,782,949 号、同 3,839,048 号、同 3,928,686 号、同 5,464,738 号、独特許 2321328 号、欧州特許 692732 号などに開示されている。

例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよび p-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；

例えば 4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；

ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、

[0109]

reductant for organic carboxylic acid silver salt is included to recording material of the this invention, it is desirable .

reductant for organic carboxylic acid silver salt may be substance, preferably organic substance of option which reduces silver ion in metallic silver.

phenidone, hydroquinone and catechol or other conventional photograph developer are useful, but hindered phenol reductant is desirable.

reductant 5 - 50% (mole) is included vis-a-vis silver 1 mole of surface which possesses image-forming layer, it is desirable , it is included with 10 - 40 mole %, furthermore it is desirable .

added layer of reductant is good any layer of surface which possesses image-forming layer.

When it adds to layer other than image-forming layer, 10 - 50 mole % and uses more than usual vis-a-vis silver 1 mole is desirable.

In addition, reductant only when developing as had function effectively, is good even with so-called precursor which it is induced is converted.

[0110]

Regarding recording material which utilizes organic silver salt reductant of broad range Japan Unexamined Patent Publication Showa 46-6074 number, same 47 - 1238, same 47 - 33621, same 49 - 46427, same 49 - 115540, same 50 - 14334, same 50 - 36110, same 50 - 147711, same 51 - 32632, same 51 - 1023721, same 51 - 32324, same 51 - 51933, same 52 - 84727, Same 55 - 108654, it is disclosed in same 56 - 146133, same 57 - 82828, same 57 - 82829, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-3793 number, U.S. Patent 3,667,958 number, same 3,679,426, same 3,751,252, same 3,761,270, same 3,782,949, same 3,839,048, same 3,928,686, same 5,464,738, German Patent 2321328 number and European Patent 692732 number etc.

for example phenyl amide oxime, 2- thienyl amide oxime and p- phenoxy phenyl amide oxime or other amide oxime;

for example 4- hydroxy-3,5-dimethoxy benzaldehyde azine or other azine;

2 and 2-bis (hydroxymethyl) propanoyl-; be combination with aliphatic carboxylic acid aryl hydrazide and the ascorbic acid like combination with -phenylhydrazine and ascorbic acid;

Combination of poly hydroxy benzene and hydroxylamine,

レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど);

フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸;アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど);エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体;2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブromo-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール;ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ;3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン;ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン;2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤;2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど;2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン;2,6-ジメチル-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン;ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど);アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど);ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン;3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン;クロマンオール(トコフェロールなど)などがある。

特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマンオールである。

[0111]

本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、

reductone and/or hydrazine (for example hydroquinone and bis (ethoxyethyl) hydroxylamine, piperidino hexose reductone or combination etc of formyl-4- methylphenyl hydrazine);

phenyl hydroxamic acid, p- hydroxyphenyl hydroxamic acid and combination with the; β- alanine hydroxamic acid or other hydroxamic acid; azine and sulfonamide phenol (for example phenothiazine and 2 and 6 -dichloro-4- benzenesulfonamide phenol etc); the ethyl-; al -cyano -2- methylphenyl acetate, ethyl- the; al -cyanophenyl acetate or other the; al -cyanophenyl an acetic acid derivative; 2, 2- dihydroxy-1, 1- binaphthyl, 6,6-dibromo-2, 2- dihydroxy-1, 1- binaphthyl and, bis- kind of; be which is illustrated to bis (2 -hydroxy -1- naphthyl) methane -naphthol; bis- the; be -naphthol and 1 and 3 -dihydroxybenzene derivative combination of (for example 2, 4- dihydroxy benzophenone or 2 and 4 -dihydroxy acetophenone etc); 3 -methyl -1- phenyl-5-pyrazolone or other, 5-pyrazolone; dimethylamino hexose reductone, anhydro dihydro amino hexose reductone and, reductone; 2,6-dichloro-4- benzenesulfonamide phenol and kind of p- benzenesulfonamide phenol or other sulfonamide phenol reductant; 2- phenyl indane-1, 3- dion etc which are illustrated to the anhydro dihydro piperidone hexose reductone; 2 and 2 -dimethyl-7-t-butyl-6-hydroxy chroman or other chroman; 2,6-dimethoxy-3,5-di carboethoxy-1, 4- dihydropyridine or other 1, 4- dihydropyridine; bisphenol (for example bis (2 -hydroxy-3- t-butyl-5-methylphenyl) methane, 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- methylphenyl) propane, 4, 4- ethylidene-bis (2 -t-butyl-6-methyl phenol), 1 and 1 -bis (2 -hydroxy-3,5-dimethylphenyl) - 3, 5 and 5 -trimethyl hexane and 2 and 2 -bis (3 and 5 -dimethyl-4- hydroxyphenyl) propane etc); ascorbic acid derivative (for example 1-ascorbyl palmitate, ascorbyl stearate etc); and there is a benzyl and a biacetyl or other aldehyde and a ketone; 3- pyrazolidone and a indane-1, 3- dion; chromanol (tocopherol etc) etc of kind which is.

Especially it is a bisphenol, chromanol as desirable reductant.

[0111]

It is possible to add reductant of this invention, with whatever method such as solution, powder, solid fine particle dispersion.

solid fine particle dispersion is done with milling means (for

ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

[0112]

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。

また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。

色調剤は画像形成層を有する面に銀 1 モル当たりの 0.1~50 モル%の量含まれることが好ましく、0.5~20モル%含まれることがさらに好ましい。

また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

[0113]

有機銀塩を利用した記録材料においては広範囲の色調剤が特開昭 46-6077 号、同 47-10282 号、同 49-5019 号、同 49-5020 号、同 49-91215 号、同 49-91215 号、同 50-2524 号、同 50-32927 号、同 50-67132 号、同 50-67641 号、同 50-114217 号、同 51-3223 号、同 51-27923 号、同 52-14788 号、同 52-99813 号、同 53-1020 号、同 53-76020 号、同 54-156524 号、同 54-156525 号、同 61-183642 号、特開平 4-56848 号、特公昭 49-10727 号、同 54-20333 号、米国特許 3,080,254 号、同 3,446,648 号、同 3,782,941 号、同 4,123,282 号、同 4,510,236 号、英国特許 1380795 号、ベルギー特許 841910 号などに開示されている。

色調剤の例は、フタルイミドおよび N-ヒドロキシフタルイミド;

スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび 2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド;

ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド);

コバルト 錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート);

3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン;

example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

[0112]

When additive which is known image it improves "colorant" as is included, optical density becomes high, is.

In addition, colorant when forming black silver image even, becomes profitable, is.

colorant quantity of 0.1 - 50 mole % of per mole of silver is included in surface which possesses image-forming layer, it is desirable, 0.5 - 20 mole % it is included, furthermore it is desirable.

In addition, colorant only when developing as had function effectively, is good even with so-called precursor which it is induced is converted.

[0113]

Regarding recording material which utilizes organic silver salt colorant of broad range Japan Unexamined Patent Publication Showa 46-6077 number, same 47 - 10282, same 49 - 5019, same 49 - 5020, same 49 - 91215, same 49 - 91215, same 50 - 2524, same 50 - 32927, same 50 - 67132, same 50 - 67641, same 50 - 114217, same 51 - 3223, same 51 - 27923, same 52 - 14788, Same 52 - 99813, it is disclosed in same 53 - 1020, same 53 - 76020, same 54 - 156524, same 54 - 156525, same 61 - 183642, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-56848 number, Japan Examined Patent Publication Sho 49-10727 number, same 54 - 20333, U.S. Patent 3,080,254 number, same 3,446,648, same 3,782,941, same 4,123,282, same 4,510,236, English patent 1380795 number and Belgian Patent 841910 number etc.

As for example of colorant, phthalimide and N- hydroxy phthalimide;

annular imide; succinimide, pyrazoline-5-on, and quinazolinone, 3- phenyl -2- pyrazoline-5-on, 1- phenylurazol, quinazoline and 2 and 4 -thiazolidinedione way

naphthalimide (for example N- hydroxy-1,8-naphthalimide);

cobalt complex (for example cobalt hexamine トリ fluoro アセ tjp7);

3 -mercapto-1,2, 4- triazole, 2, 4- di mercapto pyrimidine, 3- mercapto-4,5-biphenyl-1,2, 4- triazole and mercaptan; which is illustrated to 2 and 5 -di mercapto-1,3, 4- thiadiazole

N-(アミノアルキル)アールジカルボキシイミド、(例えば、N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよび N,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド);

ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および 2-トリブromoメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール));ならびに 3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン;フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチキスフタラジノンおよび 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体;フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、5-メチルフタラジン、6-メチルフタラジン、6-エチルフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-メチキスフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン等)もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメチキスフタラジンおよび 2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体;キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体;色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど;無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素;1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび 6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン;ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および 1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

[0114]

本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われ

N-(aminomethyl) aryl dicarboxyimide, (for example N, N-dimethylamino methyl) phthalimide and N, N-(dimethylamino methyl) -naphthalene-2, 3- dicarboxyimide);

And blocked pyrazole, isothiuronium derivative and photobleaching agent of kind which is (for example N, N-hexamethylene bis (1 -carbamoyl-3,5-dimethyl pyrazole), 1 and 8 - (3 and 6 -diaz octane) bis (isothiuronium trifluoroacetate) and 2 -tribromo methyl sulfonyl) - (benzothiazole)); And 3 -ethyl-5 [(3 -ethyl -2-benzothiazolinyldiene) - 1-methyl ethylidene] - 2 -thio-2, 4-oxazolidine dion; phthalazinone, phthalazinone derivative or metal salt, or 4 - (1 -naphthyl) phthalazinone, 6-chloro phthalazinone, 5,7-dimethoxy phthalazinone and 2 and 3 -dihydro-1, 4- phthalazine dion or other derivative; phthalazine, phthalazine derivative (for example 5-methyl phthalazine, 6-methyl phthalazine, 6-ethyl phthalazine, 6-isopropyl phthalazine, 6-isobutyl phthalazine, 6-tertbutyl phthalazine, 6-methoxy phthalazine, 5,7-dimethyl phthalazine etc) or metal salt, or 4 - not only (1 -naphthyl) phthalazine, 6-chloro phthalazine, 5,7-dimethoxy phthalazine and 2 and 3-dihydro phthalazine or other derivative; quinazoline dion, benzoxazine or as naphtho oxazine derivative; color regulator at that place as source of halide ion for the silver halide production rhodium complex, for example ammonium hexachlororhodate which functions (III), rhodium bromide, rhodium nitrate and potassium hexachlororhodate (III) etc; inorganic peroxide and persulfate, for example ammonium peroxydisulfide and hydrogen peroxide; 1, 3- benzoxazine-2, 4- dion, 8-methyl-1, 3- benzoxazine-2, 4- dion and 6 -nitro-1, 3- benzoxazine-2, 4- dion or other benzoxazine-2, 4- dion; pyrimidine and asymmetric-triazine (for example 2, 4- dihydroxy pyrimidine, 2 -hydroxy-4- amino pyrimidine etc), there is a azauracil, and a tetraazapentalene derivative (for example 3,6-di mercapto-1, 4- biphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene, and 1 and 4 -di (o-chlorophenyl) - 3 and 6 -di mercapto-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene) etc.

[0114]

It is possible to add colorant of this invention, with whatever method such as solution, powder, solid fine particle dispersion .

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

る。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

[0115]

本発明のラテックスを用いたバインダーについて説明する。

本発明のラテックスを用いたバインダーは、画像形成層である有機カルボン酸銀塩含有層のバインダーであることが好ましく、このような層は溶媒の 30wt%以上が水である塗布液を用いて塗布し乾燥して形成される。

本発明の有機カルボン酸銀塩含有層のバインダーとして用いられるポリマー(以降「本発明のポリマー」という)は水系溶媒(水溶媒)に分散可能で、特に 25 deg C60%RH での平衡含水率が 2wt%以下のポリマーのラテックスであることが好ましい。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が 2.5mS/cm(好ましくは 0.5mS/cm 以上)以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

[0116]

ここでいう本発明のポリマーが分散可能である水系溶媒とは、水または水に 70wt% 以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

[0117]

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

[0118]

本発明でいう「25 deg C60%RHにおける平衡含水率」とは、25 deg C60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W1 と 25 deg C で絶乾状態にあるポリマーの重量 W0 を用いて以下のように表すことができる。

25 deg C60%RH における 平 衡 含 水 率

mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

[0115]

You explain concerning binder which uses latex of this invention.

binder which uses latex of this invention is binder of organic carboxylic acid silver salt containing layer which is a image-forming layer, it is desirable, coating fabric it does this kind of layer making use of coating solution where 30 wt% or greater of solvent are water and dries and is formed.

polymer (Later "polymer of this invention" with you say) which is used as binder of organic carboxylic acid silver salt containing layer of this invention with dispersible, equilibrium moisture content with especially 25 deg C60%RH is latex of polymer of 2 wt% or less in aqueous solvent (aqueous solvent), it is desirable.

As for most desirable morphological form, in order ionic conductivity to become 2.5 mS/cm (Above preferably 0.5 mS/cm) or less, being something which is manufactured, method which purifying process it does you can list making use of separation function membrane after polymer synthesis as this kind of preparation method.

[0116]

aqueous solvent where polymer of this invention referred to here is dispersible is something which mixes organic solvent of water miscibility of 70 wt% or less to the water or water.

As organic solvent of water miscibility, for example methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol or other alcohol, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve or other cellosolve system and ethylacetate, dimethyl formamide etc can belisted.

[0117]

Furthermore, polymer is not dissolving in thermodynamic, when it is a system which exists with so-called dispersed form, here word, aqueous solvent is used.

[0118]

You say with this invention, "equilibrium moisture content in 25 deg C60%RH" with, making use of weight W0 of polymer which to absolute dry condition is with weight W1 and 25 deg C of polymer which under atmosphere of 25 deg C60%RH is moisture adjustment equilibrium like below you display, it is possible.

equilibrium moisture content = $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$ in 25

$$= \{(W1-W0)/W0\} \times 100(\text{wt}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0119】

本発明のポリマーの 25 deg C60%RHにおける平衡含水率は 2wt%以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01wt%以上 1.5wt%以下、さらに好ましくは 0.02wt%以上 1wt%以下が望ましい。

【0120】

分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。

【0121】

本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えば SBR 樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。

ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。

ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2 種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。

コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

ポリマーの分子量は数平均分子量で 5000~1000000、好ましくは 10000~200000 がよい。

分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0122】

本発明のポリマーとしてはこれらのポリマーが水系分散媒に分散したものである。

ここで水系とは、組成の 30wt%以上が水である分散媒をいう。

分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持った

deg C60%RH (wt%)

Concerning definition and measurement method of moisture content, for example polymer engineering chaired laboratory 14, polymeric material test method (The Society of Polymer Science, Japan compilation, Chijin Shokan) can be referred.

【0119】

equilibrium moisture content in 25 deg C60%RH of polymer of this invention is 2 wt% or less, it is desirable, but more preferably 0.01 wt% or greater 1.5 wt% or less, furthermore preferably 0.02 wt% or greater 1 wt% or less is desirable.

【0120】

As example of dispersed form, a latex and polymer molecule a molecular state which fine particle of solid polymer is dispersed or forming micelle, some etc which are been dispersed there is, but in each case is desirable.

【0121】

Regarding to this invention, acrylic resin, polyester resin, rubber type resin (for example SBR resin), polyurethane resin, you can use the vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, vinylidene chloride resin, polyolefin resin or other hydrophobic polymer desirably as desirable embodiment.

With polymer of straight chain and with polymer which branch is done and it is good even with polymer which crosslinking is done as the polymer.

It is good even with so-called homopolymer which single monomer polymerized as the polymer and, it is good even with copolymer which monomer of 2 kinds or more polymerized.

In case of copolymer with random copolymer and it is good with block copolymer.

molecular weight of polymer 5000 - 1000000, preferably 10000~200000 is good with the number-average molecular weight.

As for those to which molecular weight is too small dynamic strength of emulsion layer being insufficient, be too large ones film forming behavior are not desirable badly.

【0122】

As polymer of this invention it is something which these polymer disperses to water-based dispersion medium.

aqueous system is dispersion medium where 30 wt% or greater of composition are water here.

As dispersed form emulsification those which are done, micelle those which are dispersed. Furthermore it is good, any

ポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0123】

好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。

以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は wt%、分子量は数平均分子量である。

【0124】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量 37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量 40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量 45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量 60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量 120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量 108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量 150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量 280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量 80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量 67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量 12000)

P-12;-MMA(47.5)-Bu(47.5)-IA(5)-のラテックス

P-13;-EA(50)-MMA(33.5)-MAA(16.5)-のラテックス

【0125】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。

MMA;メチルメタクリレート,EA;エチルアクリレート,MAA;メタクリル酸,2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート,St;スチレン,Bu;ブタジエン,AA;アクリル酸,DVB;ジビニルベンゼン,VC;塩化ビニル,AN;アクリロニトリル,VDC;塩化ビニリデン,Et;

kind of ones such as those which disperse polymer which had hydrophilic site in molecule with molecular state, but the latex especially is desirable among these.

【0123】

Those below can be listed as embodiment of desirable polymer.

At below you display making use of starting material monomer, as for numerical value inside parenthesis as for wt%, molecular weight it is a number-average molecular weight.

【0124】

P-1;-MMA (70) -EA (27) -MAA (3) - latex (molecular weight 37000)

P-2;-MMA (70) - 2 EHA (20) -St (5) -AA (5) - latex (molecular weight 40000)

P-3;-St (50) -Bu (47) -MAA (3) - latex (molecular weight 45000)

P-4;-St (68) -Bu (29) -AA (3) - latex (molecular weight 60000)

P-5;-St (70) -Bu (27) -IA (3) - latex (molecular weight 120000)

P-6;-St (75) -Bu (24) -AA (1) - latex (molecular weight 108000)

P-7;-St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) - latex (molecular weight 150000)

P-8;-St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) - latex (molecular weight 280000)

P-9;-VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) - latex (molecular weight 80000)

P-10;-VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) - latex (molecular weight 67000)

P-11;-Et (90) -MAA (10) - latex (molecular weight 12000)

P-12;-MMA (47. 5) -Bu (47. 5) -IA (5) - latex

P-13;-EA (50) -MMA (33. 5) -MAA (16. 5) - latex

【0125】

Code of above-mentioned structure displays monomer below.

MMA; methyl methacrylate,EA; ethyl acrylate,MAA; methacrylic acid,2EHA; 2-ethylhexyl acrylate, St; styrene,Bu; butadiene,AA; acrylic acid,DVB; divinyl benzene,VC; vinyl chloride,AN; acrylonitrile,VDC; vinylidene chloride,Et; ethylene,IA; itaconic acid.

エチレン,IA;イタコン酸。

【0126】

以上に記載したポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。

アクリル樹脂の例としては、セビアン A-4635,46583,4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパール S120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0127】

これらのポリマーはポリマーラテックスとして単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0128】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。

スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。

アクリル酸、メタクリル酸等の第三成分が共重合されていてもよく、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99wt%であることが好ましい。

好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0129】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C, Nipol Lx416, 等が挙げられる。

vinylidene chloride, Et; ethylene, IA; itaconic acid.

【0126】

Also marketing being done, like below polymer can utilize polymer which is stated above.

As example of acrylic resin, Cevian A-4635,46583,4601 (From here top die cell chemical industry (Stocks) make), as example of polyester resin such as Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), FINETEX ES650, 611, 675, 850 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), as example of polyurethane resin such as WD-size, WMS (Or more Eastman Chemical make), as example of olefin resin such as L502, L513 (Or more Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) make), as example of vinylidene chloride resin such as G351, G576 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), as example of rubber type resin such as HYDRAN AP 10, 20, 30, 40 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), Lacstar 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), as example of vinyl chloride resin such as Nipol Lx416, 410, 438C, 2507 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), Chemipal S120, SA100 (Or more Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) make) etc can be listed.

【0127】

These polymer may use with alone as polymer latex and, according to need 2 kinds or more it is possible to blend.

【0128】

Especially, latex of styrene-butadiene copolymer is desirable as polymer latex which is used for this invention.

weight ratio of monomer unit of styrene in styrene-butadiene copolymer and monomer unit of the butadiene is 40: 60 - 95: 5, it is desirable .

acrylic acid, methacrylic acid or other third component may be copolymerized, ratio which is occupied in the copolymer of monomer unit of styrene and monomer unit of butadiene is 60 - 99 wt%, is desirable.

Range of desirable molecular weight is similar to description above.

【0129】

You can list Lacstar-3307B, 7132C, Nipol Lx416, etc which is a aforementioned P-3~P-8, commercial product as the latex of desirable styrene-butadiene copolymer where it uses for this invention.

【0130】

本発明の記録材料の有機カルボン酸銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

これらの親水性ポリマーの添加量は有機カルボン酸銀塩含有層の全バインダーの 30wt% 以下、より好ましくは 20wt% 以下が好ましい。

【0131】

本発明の有機カルボン酸銀塩含有層は、ポリマータテックスを用いて形成されたものであるが、有機カルボン酸銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機カルボン酸銀塩の重量比が 1/10-10/1、更には 1/5-4/1 の範囲が好ましい。

【0132】

また、このような有機カルボン酸銀塩含有層は、通常、感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあることが好ましく、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は 400-5、より好ましくは 200-10 の範囲が好ましい。

【0133】

本発明の画像形成層の全バインダー量は 0.2-30g/m²、より好ましくは 1-15g/m² の範囲が好ましい。

本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0134】

本発明において記録材料の有機カルボン酸銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を 30wt% 以上含む水系溶媒である。

水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。

塗布液の溶媒の水含有率は 50wt% 以上、より好ましくは 70wt% 以上が好ましい。

好ましい溶媒組成の例を挙げると、水のほか、/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムア

【0130】

It is possible to add according to need gelatin, polyvinyl alcohol, methylcellulose, hydroxypropyl cellulose or other hydrophilic polymer to organic carboxylic acid silver salt containing layer of recording material of this invention.

addition quantity of these hydrophilic polymer 30 wt% or less, more preferably 20 wt% or less of all binder of organic carboxylic acid silver salt containing layer is desirable.

【0131】

organic carboxylic acid silver salt containing layer of this invention is something which was formed making use of polymer latex, but as for quantity of binder of the organic carboxylic acid silver salt containing layer, weight ratio of all binder/organic carboxylic acid silver salt 1/10 - 10/1, furthermore range 1/5 - 4/1 is desirable.

【0132】

In addition, this kind of organic carboxylic acid silver salt containing layer is photosensitive layer (emulsion layer) where usually, photosensitive silver halide is contained, it is desirable, weight ratio of all binder/silver halide in this kind of case 400 - 5, range of more preferably 200-10 is desirable.

【0133】

All binder amount of image-forming layer of this invention range of 0.2 - 30 g/m², more preferably 1-15g/m² is desirable.

It is possible to add boundary surfactant etc for crosslinking agent, coating property improvement for crosslinking to image-forming layer of this invention.

【0134】

Regarding to this invention, solvent (Here for simplicity, solvent and dispersion medium are displayed solvent together.) of organic carboxylic acid silver salt containing layer coating solution of the recording material is aqueous solvent which water 30 wt% or greater is included.

It is possible to use water-miscible organic solvent of option such as methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, dimethylformamide, ethylacetate as the component other than water.

water-containing ratio of solvent of coating solution 50 wt% or greater, more preferably 70 wt% or greater is desirable.

When example of desirable solvent composition is listed, it is other than and/methyl alcohol=90/10, water/methanol=70/30,

ミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセルソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5 などがある(数値はwt%)。

【0135】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機カルボン酸銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。

単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第 2,131,038 号および同第 2,694,716 号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第 2,886,437 号および同第 2,444,605 号に記載のアザインデン、米国特許第 2,728,663 号に記載の水銀塩、米国特許第 3,287,135 号に記載のウラゾール、米国特許第 3,235,652 号に記載のスルホカテコール、英国特許第 623,448 号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第 2,839,405 号に記載の多価金属塩、米国特許第 3,220,839 号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第 2,566,263 号および同第 2,597,915 号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第 4,108,665 号および同第 4,442,202 号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第 4,128,557 号および同第 4,137,079 号、第 4,138,365 号および同第 4,459,350 号に記載のトリアジンならびに米国特許第 4,411,985 号に記載のリン化合物などがある。

【0136】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭 50-119624 号、同 50-120328 号、同 51-121332 号、同 54-58022 号、同 56-70543 号、同 56-99335 号、同 59-90842 号、同 61-129642 号、同 62-129845 号、特開平 6-208191 号、同 7-5621 号、同 7-2781 号、同 8-15809 号、米国特許第 5340712 号、同 5369000 号、同 5464737 号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0137】

本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。

固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイ

water/methanol/dimethylformamide=80/15/5、water/methanol/ethyl cellosolve=85/10/5、water/methanol/isopropyl alcohol=85/10/5 etc water, (As for numerical value wt%).

【0135】

silver halide emulsion and/or organic carboxylic acid silver salt in this invention with antifoggant, stabilizer and stabilizer precursor, furthermore can be protected vis-a-vis formation of additive fog, can be stabilized vis-a-vis decrease of sensitivity in in warehousing.

alone or combining, as for suitable antifoggant, stabilizer and stabilizer precursor which you can use, polyvalent metal salt which is stated in oxime, nitron, nitro indazole, U.S. Patent 2,839,405 number which is stated in sulfo catechol, English Patent No. 623,448 number which is stated in urazole, U.S. Patent 3,235,652 number which is stated in mercury salt, U.S. Patent 3,287,135 number which is stated in the azaindene, U.S. Patent 2,728,663 number which is stated in thiazonium salt, U.S. Patent 2,886,437 number and same No. 2,444,605 number which are stated in U.S. Patent 2,131,038 number and same No. 2,694,716 number, There is a triazine which is stated in halogen substituted organic compound, U.S. Patent 4,128,557 number and same No. 4,137,079 number, 4,138,365 numbers and same No. 4,459,350 number which are stated in the thiuronium salt, and are stated in U.S. Patent 2,566,263 number and same No. 2,597,915 number the palladium, platinum and gold salt, U.S. Patent 4,108,665 number and same No. 4,442,202 number which are stated in U.S. Patent 3,220,839 number and a phosphorus compound etc which is stated in U.S. Patent 4,411,985 number.

【0136】

As for antifoggant which is used for this invention desirably with organic halide compound, for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-119624 number, same 50 - 120328, same 51 - 121332, same 54 - 58022, same 56 - 70543, same 56 - 99335, same 59 - 90842, same 61 - 129642, same 62 - 129845, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208191 number and same 7 - 5621, same 7 - 2781, same 8 - 15809, U.S. Patent 5340712 number, same 5369000, You can list kind of compound which is disclosed in same 5464737.

【0137】

It is possible to add antifoggant of this invention, with whatever method such as solution, powder, solid fine particle dispersion.

solid fine particle dispersion is done with milling means (for example ball mill, vibrating ball mill, sand mill, colloid

ドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。

また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0138】

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。

この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。

本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀 1 モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モル、さらに好ましくは 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲である。

【0139】

本発明における記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。

本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許 4,784,939 号、同 4,152,160 号、特願平 8-151242 号、同 8-151241 号、同 8-98051 号などに記載の化合物が挙げられる。

本発明の安息香酸類は記録材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機カルボン酸銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機カルボン酸銀塩含有層に添加する場合は有機カルボン酸銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが有機カルボン酸銀塩調製後から塗布直前が好ましい。

本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。

また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル以上 2 モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

mill, jet mill, roller mill etc) of public knowledge.

In addition, when solid fine particle dispersing, making use of dispersing aid it is good.

【0138】

It is not necessary in order to execute this invention. mercury (II) salt is added to emulsion layer as antifoggant, the beneficial it is.

Desirable mercury (II) salt is mercury acetate and mercury bromide in this objective.

per mole of silver preferably 1×10^{-9} mole～ 1×10^{-3} mole, which coating fabric is done furthermore it is a range of preferably 1×10^{-9} mole～ 1×10^{-4} mole as addition quantity of mercury which is used for this invention.

【0139】

recording material in this invention is good containing benzoic acid with increasing sensitivity and fog prevention as objective.

As for benzoic acid of this invention it is good any benzoic acid derivative U.S. Patent 4,784,939 number and same 4,152,160, Japan Patent Application Hei 8-151242 number, same 8 - is stated you can list 151241, same in 8 - 98051 etc compound which, but as example of the desirable structure.

It is good adding benzoic acid of this invention to whatever site of the recording material, but it adds to layer of surface which possesses the image-forming layer as added layer to be desirable, it adds to organic carboxylic acid silver salt containing layer furthermore it is desirable.

It is good, when it adds to organic carboxylic acid silver salt containing layer doing with whatever step of coating liquid preparation as addition time of benzoic acid of this invention, from at the time of organic carboxylic acid silver salt manufacturing any step at time of the coating liquid preparation it is good, but immediately before of coating fabric is desirable from after organic carboxylic acid silver salt manufacturing.

It is good doing with whatever method such as powder, solution, fine particle dispersion as addition method of the benzoic acid of this invention.

In addition, it is good adding as solution which such as sensitizing dye, reductant, colorant with other additive is mixed.

It is good any quantity, as addition quantity of benzoic acid of this invention, but per mole of silver 1×10^{-6} mole or more 2 mole or less is desirable, 1×10^{-3} mole or more 0.5 mole or less furthermore is desirable.

メルカプト置換複素芳香族化合物をとしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-メチル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカ

As mercapto-substituted heteroaromatic compound, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercapto-5-methylbenzimidazole, 6-ethoxy-2-mercaptobenzothiazole, 2,2'-dithio bis-benzothiazole, 3-mercapto-1,2,4-triazole, 4,5-biphenyl-2-imidazole thiol, 2-mercaptoimidazole, 1-ethyl-2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptoquinoline, 8-mercaptopurine, 2-mercapto-4(3H) you can list -quinazolinone, 7-trifluoromethyl-4-quinoline thiol, 2,3,5,6-tetrachloro-4-pyridine thiol, 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine monohydrate, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, 4-hydroxy-2-mercapto pyrimidine, 2-mercapto pyrimidine, 4,6-diamino-2-mercapto pyrimidine, 2-mercapto-4-methyl pyrimidine hydrochloride, 3-mercapto-5-phenyl-1,2,4-triazole, 2-mercapto-4-phenyl oxazole etc, but this invention is not limited in these.

ルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0142】

これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀 1 モル当たり 0.001~1.0 モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の 1 モル当たり 0.01~0.3 モルの量である。

【0143】

本発明における画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第 2,960,404 号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第 2,588,765 号および同第 3,121,060 号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第 955,061 号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0144】

本発明は、超硬調画像形成のため超硬調化剤を用いることができる。

例えば、米国特許第 5,464,738 号、同 5,496,695 号、同 6,512,411 号、同 5,536,622 号、日本特許特願平 7-228627 号、同 8-215822 号、同 8-130842 号、同 8-148113 号、同 8-156378 号、同 8-148111 号、同 8-148116 号に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、日本特許特願平 8-83566 号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許第 5,545,515 号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。

化合物の具体例としては、前記米国特許第 5,464,738 号の化合物 1~10、同 5,496,695 号の H-1~H-28、特願平 8-215822 号の I-1~I-86、同 8-130842 号の H-1~H-62、同 8-148113 号の 1-1~1-21、同 8-148111 号の 1-50、同 8-148116 号の 1-40、同 8-83566 号の P-1~P-26、および T-1~T-18、米国特許第 5,545,515 号の CN-1~CN-13 などが挙げられる。

【0145】

また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。

例えば、米国特許第 5,545,505 号に記載のアミン化合物、具体的には AM-1~AM-5、同 5,545,507 号に記載のヒドロキサム酸類、具体的には HA-1~HA-11、同 5,545,507 号に記載のアクリロニトリル類、具体的には CN-1~CN-13、同 5,558,983 号に記載のヒドラジン化合物、具体的には CA-1~CA-6、日本特許特願平 8-132836 号

【0142】

Range of per mole of silver 0.001~1.0 mole is desirable in emulsion layer as addition quantity of these mercapto compound, furthermore it is a quantity of per mole 0.01~0.3 mole of preferably, silver.

【0143】

polyhydric alcohol (glycerine and diol of kind which is stated in for example U.S. Patent 2,960,404 number), aliphatic acid which is stated in U.S. Patent 2,588,765 number and the same No. 3,121,060 number or silicone resin etc which is stated in ester, English Patent No. 955,061 number can be used to image-forming layer in this invention, as plasticizer and lubricant.

【0144】

this invention, because of ultrahard tone image formation can use superhardening agent.

for example U.S. Patent 5,464,738 number and same 5,496,695, same 6,512,411, same 5,536,622, Japan Patent Application Hei 7-228627 number, same 8 - 215822, same 8 - 130842, same 8 - 148113, same 8 - 156378, same 8 - 148111, same hydrazine derivative, which is stated in 8 - 148116 or, acrylonitrile chemical compound which is stated in compound and U.S. Patent 5,545,515 number which possess quaternary nitrogen atom which is stated in Japan Patent Application Hei 8-83566 number can be used.

As embodiment of compound, 1 - 1 - 1 - 21 of H-1~H-62, same 8 - 148113 of I-1~I-86, same 8 - 130842 of H-1~H-28, Japan Patent Application Hei 8-215822 number of compound 1~10, same 5,496,695 of aforementioned U.S. Patent 5,464,738 number, of 1 - 40, same you can list P-1~P-26, 8 - 83566 of 1 - 50 and same 8 - 148116 of same 8 - 148111 and CN- 1~CN- 13 etc of T-1~T-18, U.S. Patent 5,545,515 number.

【0145】

In addition, this invention because of ultrahard tone image formation, with aforementioned superhardening agent can jointly use hardening promoter.

amine compound, which is stated in for example U.S. Patent 5,545,505 number hydroxamic acid which in AM-1~AM-5, same 5,545,507 are stated concretely, acrylonitrile which in HA-1~HA-11, the same 5,545,507 are stated concretely, hydrazine compound, which in CN- 1~CN- 13, the same 5,558,983 is stated concretely onium salt and A-1~A-42, B-1~B-27, C-1~C-14 etc which are stated concretely in

に記載のオニウム塩類、具体的には A-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14 などを用いることができる。

【0146】

これらの超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0147】

本発明における記録材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

【0148】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下含むことが好ましい。

ここでいうカルボキシル残基を有するポリマーとしては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。

このようなポリマーのカルボキシル残基の含有量としてはポリマー100g 当たり 1×10^{-2} モル以上 1.4 モル以下であることが好ましい。

また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0149】

本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。

付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0150】

本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第 3,253,921 号、同第

CA-1~CA-6、Japan Patent Application Hei 8-132836 number can be used concretely.

【0146】

As stated in respective aforementioned quotation patent, it does, these superhardening agent, and synthetic method, addition method, addition quantity etc of hardening promoter, it is possible.

【0147】

recording material in this invention provides surface-protecting layer with deposition prevention or other objective of image-forming layer, it is possible.

【0148】

It is good any polymer, as binder of surface-protecting layer of this invention, but the polymer which possesses carboxylic acid residue is included $5\text{g}/\text{m}^2$ or less of $100\text{mg}/\text{m}^2$ or more, it is desirable.

natural polymer (gelatin, alginic acid etc), modified natural polymer (carboxymethyl cellulose and phthalated gelatin etc), you can list synthetic polymer (polymethacrylate, polyacrylate, poly alkyl methacrylate/acrylate copolymer, polystyrene/polymethacrylate copolymer etc) etc as polymer which possesses carboxyl residue referred to here.

It is a polymer per 100 g 1×10^{-2} mole or more 1.4 mole or less as content of carboxy residue of this kind of polymer, it is undesirable.

In addition, carboxylic acid residue alkali metal ion, alkaline earth metal ion and organic cation etc and may form salt.

【0149】

As surface-protecting layer of this invention, it is possible to use whatever deposition prevention material.

As example of deposition prevention material, wax, silica particle, styrene-containing elastomeric block copolymer (for example styrene-butadiene-styrene, styrene-isoprene-styrene), there is a cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, cellulose propionate and these mixture etc.

In addition, it is possible to add boundary surfactant etc for crosslinking agent, coating property improvement for crosslinking to surface-protecting layer.

【0150】

light absorption substance and kind of filter dye which are stated in the U.S. Patent 3,253,921 number, same No.

2,274,782 号、同第 2,527,583 号および同第 2,956,879 号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。

また、例えば米国特許第 3,282,699 号に記載のように染料を媒染することができる。

フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が 0.1~3.0 であることが好ましく、0.2~1.5 が特に好ましい。

[0151]

本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第 2,992,101 号および同第 2,701,245 号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が 200 秒以上 10000 秒以下が好ましく、特に 300 秒以上 10000 秒以下が好ましい。

[0152]

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は 30 deg C 以上 65 deg C 以下が好ましく、さらに好ましい温度は 35 deg C 以上 60 deg C 未満(好ましくは 55 deg C 以下)である。

また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 30 deg C 以上 65 deg C 以下で維持されることが好ましい。

また、このようなラテックス添加前に還元剤と有機カルボン酸銀塩が混合されていることが好ましい。

[0153]

本発明における有機カルボン酸銀塩含有流体もしくは画像形成層塗布液は、いわゆるチキントロピー流体であることが好ましい。

チキントロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。

本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリクスファーマー株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターが好ましく用いられ 25 deg C で測定される。

ここで、本発明における有機カルボン酸銀塩含有流体もしくは画像形成層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは

2,274,782 number, same No. 2,527,583 number and same No. 2,956,879 number can be used to protective layer of image-forming layer or image-forming layer in this invention.

In addition, as stated in for example U.S. Patent 3,282,699 number, mordant is possible the dye.

absorbance with exposure wavelength 0.1 - 3.0 is as amount used of filter dye, it is desirable, 0.2 - 1.5 especially is desirable.

[0151]

Is possible fact that polymer beads etc which includes beads of kind which is stated in whitener, for example starch, titanium dioxide, zinc oxide, silica, U.S. Patent 2,992,101 number and same No. 2,701,245 number is contained to protective layer of image-forming layer or image-forming layer in this invention.

In addition, degree of matte of emulsion surface if haze breakdown does not occur, how is good, but Bekk smoothness 200 second or more 10000 second or less is desirable, especially 300 second or more 10000 second or less are desirable.

[0152]

preparation temperature of image-forming layer coating solution of this invention 30 deg C or greater 65 deg C or less is desirable, furthermore desirable temperature is (Below preferably 55 deg C) under 35 deg C or greater 60 deg C.

In addition, temperature of image-forming layer coating solution immediately after polymer latex adding is maintained with 30 deg C or greater 65 deg C or less is desirable.

In addition, before this kind of latex adding reductant and organic carboxylic acid silver salt are mixed, it is desirable.

[0153]

organic carboxylic acid silver salt content fluid or image-forming layer coating solution in this invention are the so-called thixotropy fluid, it is desirable.

thixotropy attendant upon increase of shear rate, it is property where viscosity decreases.

It is possible to use whatever device to viscosity measurement of this invention, but Rheometrics Far East KK make RFS Froude spectrometer is used desirably and is measured with 25 deg C.

Here, as for organic carboxylic acid silver salt content fluid or image-forming layer coating solution in the this invention viscosity in shear rate 0.1 S^{-1} $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or greater $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or less is desirable, furthermore it is preferably 500

500 mPa·s 以上 20,000 mPa·s 以下である。

また、剪断速度 1000S^{-1} においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0154】

チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」(高分子刊行会発行)などに記載されている。

流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。

また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0155】

本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。

一層の構成は有機カルボン酸銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。

二層の構成は、第 1 乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機カルボン酸銀塩およびハロゲン化銀を含み、第 2 層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。

しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。

多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第 4,708,928 号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第 4,460,681 号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリア層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0156】

本発明の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。

mPa*s or greater 20,000 mPa*s or less.

In addition, $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or greater $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or less is desirable regarding shear rate 1000S^{-1} , furthermore it is preferably $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or greater $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ or less.

【0154】

System which reveals thixotropy is known and various Kobunshi Kankokai compilation "chaired laboratory * rheology ", is stated in Muroi, Morino coauthors "polymer latex " (Kobunshi Kankokai issue) etc.

fluid reveals thixotropy, solid fine particle is contained is necessary mainly .

In addition, to make thixotropy strong, aspect ratio is enlarged with the strange square of solid fine particle which contains increased viscosity linear polymer, contains, use etc of alkali increased viscosity, boundary surfactant is effective.

【0155】

thermal developing photograph emulsion of this invention one or forms layer above that on support.

More, constitution must include additional material in organic carboxylic acid silver salt, silver halide, developer and binder, and colorant, coating aid and other auxiliary agent or other desire.

Constitution of two layers, including organic carboxylic acid silver salt and the silver halide in first emulsion layer (Usually layer which is adjacent to support), must include several other component in second tier or both layers.

But, including single emulsion layer and protective topcoat which include all component, also constitution of two layers which becomes is thought.

Constitution of multicolor-sensitive thermally developing photographic material may include combination of these two layers concerning each color, in addition, as stated in U.S. Patent 4,708,928 number, inside monolayer to include all component is possible.

In case of multidye multicolor-sensitive thermally developing photographic material, each emulsion layer is kept, as generally, stated in the U.S. Patent 4,460,681 number, being distinguished mutually by using barrier layer of the functionality or nonfunctional between each emulsion layer (photosensitive layer).

【0156】

Various dye or pigment can be used to photosensitive layer of this invention from viewpoint of color improvement and irradiation prevention.

本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、ステリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などの有機染料、アゾ系顔料、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料など)、染付けレーキ顔料、アジン顔料をはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。

本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平 5-341441 号記載の化合物 1~9、特開平 5-165147 号記載の化合物 3~6~18 および 3-23~38 など)、アゾメチン染料(特開平 5-341441 号記載の化合物 17~47 など)、インドアニリン染料(例えば特開平 5-289227 号記載の化合物 11~19、特開平 5-341441 号記載の化合物 47、特開平 5-165147 号記載の化合物 2-10~11 など)およびアゾ染料(特開平 5-341441 号記載の化合物 10~16)が、好ましい顔料としてはアントラキノン系のインダントロン顔料(C.I. Pigment Blue 60 など)、フタロシアニン顔料(C.I. Pigment Blue 15 等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16 等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。

これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。

これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に記録材料 1m² 当たり 1μg 以上 1g 以下の範囲で用いることが好ましい。

また、赤味調整のためにジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロピロール系顔料などを併用してもよい。

【0157】

本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が 0.3 以上 2 以下であることが好ましく、

dye and pigment which is used for photosensitive layer of this invention is good any ones, but there is a pigment or dye which is stated in for example color index, concretely the pyrazolo azole dye, anthraquinone dye, azo dye, azomethine dye, oxazole dye, carbocyanine dye, styryl dye, triphenylmethane dye, indoaniline dye, indophenol dye or other organic dye, azo dye, polycyclic pigment (phthalocyanine type pigment, anthraquinone type pigment etc), you can list organic pigment, inorganic pigment etc which begins dyeing attaching lake pigment, azine pigment.

As desirable pigment as desirable dye where it is used for the this invention anthraquinone dye (compound 3- 6~18 and 3 it states in compound 1~9, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-165147 number which is stated in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number - 23 - 38 etc), azomethine dye (compound 17~47 etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number), indoaniline dye (compound 2- 10~11 etc which is stated in compound 47, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-165147 number which is stated in compound 11~19, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-289227 number) and indanthrone pigment of the anthraquinone type (C.I. Pigment Blue 60 etc), phthalocyanine pigment (C.I. Pigment Blue 15 or other copper phthalocyanine, C.I. Pigment Blue 16 or other nonmetallic phthalocyanine etc), triaryl carbonyl pigment, indigo, inorganic pigment (ultramarine blue, cobalt blue etc) of dyeing attaching lake pigment type you can list azo dye (compound 10~16 which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-341441 number).

As addition method of these dye or pigment, it is good to solution, emulsion, solid fine particle dispersion, polymer mordant dye any method such as state which mordant is done.

amount used of these compound is decided with absorbed amount of objective, but per recording material 1m² it uses generally in range of 1;mu g or more 1 g or less, it is desirable.

In addition, it is possible to jointly use dioxane pigment, quinacridone type pigment, diketopyrrolopyrrole type pigment etc for redness adjustment.

【0157】

Regarding to this invention, it provides antihalation layer on side which is distant from light source vis-a-vis photosensitive layer, it is possible.

antihalation layer maximum absorption with desired wavelength range is 0.3 or greater 2 or less, it is desirable,

さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0158】

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、このような染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。

例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。

単独の染料としては特開昭 59-56458 号、特開平 2-216140 号、同 7-13295 号、同 7-11432 号、米国特許 5,380,635 号記載、特開平 2-68539 号公報第 13 頁左下欄 1 行目から同第 14 頁左下欄 9 行目、同 3-24539 号公報第 14 頁左下欄から同第 16 頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭 52-139136 号、同 53-132334 号、同 56-501480 号、同 57-16060 号、同 57-68831 号、同 57-101835 号、同 59-182436 号、特開平 7-36145 号、同 7-199409 号、特公昭 48-33692 号、同 50-16648 号、特公平 2-41734 号、米国特許 4,088,497 号、同 4,283,487 号、同 4,548,896 号、同 5,187,049 号がある。

【0159】

本発明における記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層(感光性層)を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面記録材料であることが好ましい。

【0160】

本発明において片面記録材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。

マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。

マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第 1,939,213 号、同 2,701,245 号、同 2,322,037 号、同 3,262,782 号、同 3,539,344 号、同 3,767,448 号等の各明細書に記載の有機マット剤、同 1,260,772 号、同 2,192,241 号、同

furthermore with absorption of exposure wavelength of preferably 0.5 or greater 2 or less, absorption at same time in visible region after treating is under 0.001 or more 0.5, it is desirable, furthermore it is a layer which possesses optical density under preferably 0.001 or more 0.3, it is desirable.

【0158】

When halation-preventing dye is used with this invention, this kind of dye has the absorption of objective with wavelength range, after treating absorption with visible region satisfactory is little, if shape of absorbance spectrum where the above-mentioned antihalation layer is desirable is acquired, is good any compound.

Those which are listed below for example are disclosed, but this invention is not something which is limited in this.

Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-56458 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-216140 number, there to be a compound which from same 7-13295, same 7-11432, U.S. Patent 5,380,635 number statement and the Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-68539 disclosure page 13 lower left column line 1 from same No. 14 lower left column line 9, same 3-24539 disclosure page 14 lower left column is stated in same No. 16 lower right column as dye of alone, as dye which bleached is done in treatment Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-139136 number, same 53-132,334, same 56-501480, same 57-16060, same 57-68,831, same 57-101835, same 59-182436, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-36145 number, same 7-199409, Japan Examined Patent Publication Sho 48-33692 number, same 50-16648, Japan Examined Patent Publication Hei 2-41734 number and U.S. Patent 4,088,497 number, same there is 4,283,487 and same 4,548,896, same 5,187,049.

【0159】

recording material in this invention has image-forming layer (photosensitive layer) which at least includes the silver halide emulsion of 1 layer in one side of support, possesses backing layer on side of other, it is a so-called one surface recording material, it is desirable.

【0160】

Regarding to this invention, one surface recording material is good adding matte agent for transport property improvement.

matte agent is fine particle of insoluble organic or inorganic chemical compound generally in the water.

Be able to use those of option as matte agent, for example U.S. Patent 1,939,213 number, the organic matte agent, which is stated in same 2,701,245, same 2,322,037, same 3,262,782, same 3,539,344, same 3,767,448 or other each specification same 1,260,772, same 2,192,241, same

3,257,206 号、同 3,370,951 号、同 3,523,022 号、同 3,769,020 号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。

例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。

無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。

上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。

マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。

本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。

また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くても良い。

一方、マツト剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0161】

本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が 1200 秒以下 10 秒以上が好ましく、さらに好ましくは 700 秒以下 50 秒以上である。

【0162】

本発明において、マツト剤は記録材料の最外表

3,257,206, same 3,370,951, same 3,523,022, This industry those which such as inorganic matte agent which is stated in same 3,769,020 or other each specification are known well being can be used.

As example of organic compound which for example poly methyl acrylate, polymethylmethacrylate, polyacrylonitrile, acrylonitrile- α -methylstyrene copolymer, polystyrene, styrene-divinyl benzene copolymer, poly vinyl acetate, polyethylene carbonate, polytetrafluoroethylene etc, as example of cellulose derivatives concretely can use as matte agent, as example of water dispersibility vinyl polymer, gelatin which is hardened with curing agent of public knowledge and coacervate such as carboxy starch, carboxy nitrophenyl starch, urea-formaldehyde-starch reaction product hardening, as example of starch derivative, such as methylcellulose, cellulose acetate, cellulose acetate propionate hardening gelatin etc which it makes hollow microcapsule you can usedesirably.

silicon dioxide, titanium dioxide, dioxide magnesium and silver chloride, which reduced sensitivity is done silver bromide, glass, silicon algae earth etc can be used similarly desirably with aluminum oxide, barium sulfate, calcium carbonate, known method as example of inorganic compound.

according to need mixing substance of kind which differs, you can use theabove-mentioned matte agent.

There is not especially limitation in size, shape of matte agent, can use those of particle diameter of option.

It is desirable to use those of particle diameter of $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$, attime of execution of this invention.

In addition, particle diameter distribution of matte agent being narrow, being wide, evenwhen is good.

On one hand, matte agent designates particle diameter, shape and particle diameter distribution as state which responds necessary from fact that it has an influence on the haze, surface gloss of coating largely, with time of matting agent preparation or mixtureof matte agent of multiple, it is desirable .

【0161】

Regarding to this invention, Bekk smoothness 1200 second or less 10 second or more is desirable as degree of matte of backing layer, furthermore it is a preferably 700 second or less 50 second or more.

【0162】

Regarding to this invention, it is contained in layer where as

面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

[0163]

本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール)、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

[0164]

本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が 0.3 以上 2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.5 以上 2 以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が 0.001 以上 0.5 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 0.001 以上 0.3 未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

[0165]

米国特許第 4,460,681 号および同第 4,374,921 号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

[0166]

本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬化剤を用いても良い。

for the matte agent it is desirable, to be contained in layer which functions as outermost surface layer or outermost surface layer of recording material or layer which is close to outer surface operates in addition as so-called protective layer it is desirable.

[0163]

Regarding to this invention, as for preferred binder of backing layer with transparent or semitransparent, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition media, for example: gelatin, gum arabic, poly which forms film (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly (vinyl pyrrolidone), the casein, starch, poly (acrylic acid), poly (methyl methacrylic acid), poly (vinyl chloride), poly (methacrylic acid), copoly (styrene-maleic anhydride), the copoly (styrene-acrylonitrile), copoly (styrene-butadiene), poly (vinyl acetal) (for example poly (vinyl formal) and poly (vinyl butyral)), poly (ester), poly (urethane), phenoxy resin, poly (vinylidene chloride), poly (epoxide), poly (carbonate), poly (vinyl acetate), there are cellulose esters, poly (amide).

sheath it is possible to form binder from water or organic solvent or the emulsion.

[0164]

Regarding to this invention, as for backing layer, maximum absorption with desired wavelength range is 0.3 or greater 2 or less, it is desirable, furthermore with absorption of the preferably 0.5 or greater 2 or less, absorption at same time in visible region after treating is under 0.001 or more 0.5, it is desirable, furthermore it is a layer which possesses optical density under preferably 0.001 or more 0.3, it is desirable.

In addition, it is same as aforementioned antihalation layer as example of halation-preventing dye which is used for backing layer.

[0165]

It can also use backside resistive heating layer kind of (backside resistive heating layer) which is shown in U.S. Patent 4,460,681 number and same No. 4,374,921 number for photosensitive thermally developing photographic imaging system.

[0166]

In each layer such as image-forming layer, protective layer, backing layer of this invention making use of film hardener it is good.

硬膜剤の例としては T.H.James 著 "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977 年刊)77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4,281,060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4,791,042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0167】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow 著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989 年)の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0168】

本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。

界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。

具体的には、特開昭 62-170950 号、米国特許 5,380,644 号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭 60-244945 号、特開昭 63-188135 号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許 3,885,965 号などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平 6-301140 号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0169】

本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994 年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

T.H.James work "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc. publication and 1977 publications) there is each method which from 77 page is stated in 87 page as example of film hardener, polyvalent metal ion which is stated in same book 78 page etc, U.S. Patent 4,281,060 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208193 number or other polyisocyanate, it can use U.S. Patent 4,791,042 number or other epoxy compounds, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-89048 number or other vinyl sulfone compounds desirably.

【0167】

film hardener is added, as solution addition time to in protective layer coating solution of this solution, from 180 min ago which coating fabric are done from immediately before and before preferably 60 min they are 10 second ago, but if effect of this invention appears in fully concerning mixing method and the mixing condition, regarding there is not especially restriction.

average residence time which was calculated from addition flow and liquid feed rate to coater as exemplary mixing method there is a method which uses static mixer etc which is stated in method and N.Harnby, M.F.Edwards, A.W. Nienow work and Chap.8 etc of Takahashi Koji meaning "liquid mixing technology" (Nikkan Kogyo Shimbunsha publication, 1989) which with tank which it tries to be desired time mixes.

【0168】

In this invention making use of boundary surfactant with coating property, static charge improvement etc as objective it is good.

As example of boundary surfactant, every ones such as nonionic type, anionic type, cationic type, fluorine type as needed are used.

You can list polyalkylene oxide and anionic surfactant etc which are stated in the polysiloxane boundary surfactant, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-301140 number etc which is stated in fluorine-based surfactant, U.S. Patent 3,885,965 number etc which is stated in fluorine type polymer boundary surfactant, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-244945 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-188135 number etc which concretely, are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-170950 number and the U.S. Patent 5,380,644 number etc.

【0169】

It is listed in new edition solvent pocket book (Ohmsha Ltd. (DB 69-057-6327), 1994 publications) etc, as example of solvent which is used for this invention, but this invention is not something which is limited in this.

また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40 deg C 以上 180 deg C 以下のものが好ましい。

【0170】

本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0171】

本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。

典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(PETフィルム)、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。

可撓性基材、特に、バライタおよび/または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数 2~10 である α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。

このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0172】

本発明における記録材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第 2,861,056 号および同第 3,206,312 号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第 3,428,451 号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0173】

本発明における記録材料を用いてカラー画像を

In addition, those of 40 deg C or greater 180 deg C or less are desirable as boiling point of solvent which is used with this invention.

【0170】

You can list hexane, cyclohexane, toluene, methanol, ethanol, isopropanol, acetone, methylethyl ketone, ethylacetate, 1,1,1-trichloroethane, tetrahydrofuran, triethylamine, thiophene, trifluoroethanol, perfluoropentane, xylene, n-butanol, phenol, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, butyl acetate, diethyl carbonate, chlorobenzene, dibutyl ether, anisol, ethylene glycol diethyl ether, N, N-dimethylformamide, morpholine, propane sultone, perfluoro tributyl amine and water etc as example of solvent of this invention.

【0171】

photographic emulsion for thermal developing in this invention sheath is possible on the various support.

polyester film, undercoating polyester film, poly (ethylene terephthalate) film (PET film), polyethylene naphthalate film, cellulose nitrate film, cellulose ester film, poly (vinyl acetal) film, polycarbonate film and are related typical support, or material, of resin and glass, paper, metal etc are included.

paper support which coating is done, is used for typical flexible substrate, especially, the;al which baryta and/or partially acetylation is done -olefin polymer, the;al which is aespecially polyethylene, polypropylene, ethylene-butene copolymer or other carbon number 2~10 -olefin by polymer .

This kind of support with transparent and is good with opaque , but it is a transparent, it is desirable .

【0172】

As for recording material in this invention, antistatic or electrically conductive layer, for example soluble salt (for example chloride, nitrate salt etc), vapor deposited gold being attached layer and, kind of insoluble inorganic salt etc which is stated in ionic polymer or U.S. Patent 3,428,451 kind of number which is stated in U.S. Patent 2,861,056 number and the same No. 3,206, 31 2 number it is possible to possess layer etc which includes.

【0173】

There is a method which from Japan Unexamined Patent

得る方法としては特開平 7-13295 号 10 頁左欄 43 行目から 11 左欄 40 行目に記載の方法がある。

また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第 1,326,889 号、米国特許第 3,432,300 号、同第 3,698,909 号、同第 3,574,627 号、同第 3,573,050 号、同第 3,764,337 号および同第 4,042,394 号に例示されている。

【0174】

本発明における記録材料はいかなる方法で塗布されても良い。

具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第 2,681,294 号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Petert M. Schweizer 著 "LIQUID FILM COATING" (CHAPMAN & HALL 社刊、1997 年)399 頁から 536 頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書 427 頁の Figure 11b.1にある。

また、所望により同書 399 頁から 536 頁記載の方法、米国特許第 2,761,791 号および英国特許第 837,095 号に記載の方法により 2 層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0175】

本発明における記録材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。

本発明の記録材料はその記録材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0176】

本発明の記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した記

Publication Hei 7-13295 number 10 page left column 43 line is stated in 11 left column 40 line as method which obtains color image making use of recording material in this invention.

In addition, it is illustrated to English Patent No. 1,326,889 number, U.S. Patent 3,432,300 number, same No. 3,698,909 number, same No. 3,574,627 number, same No. 3,573,050 number, the same No. 3,764,337 number and same No. 4,042,394 number as stabilizer of color dye image.

【0174】

recording material in this invention is good being done coating fabric with whatever method.

Concretely, it can use various coating operation which includes extrusion coating which uses hopper of kind which is stated in extrusion coating, slide coating, curtain coating, dip coating, knife coating, flow coating, or U.S. Patent 2,681,294 number step henF. Kistler, Pet M. Schweizer work "LIQUID FILM COATING" (CHAPMAN & HALL corporation publication, 1997) extrusion coating, or slide coating which from 399 page is stated in 536 page it can use desirably, can use particularly preferably slide coating.

As for example of shape of slide coater which is used for slide coating there is a Figure 11b.1 of same book 427 page.

In addition, method from same book 399 page of stating in 536 page with desire. 2 layers or layer above that sheath is possible simultaneously with method which is stated in U.S. Patent 2,761,791 number and English Patent No. 837,095 number.

【0175】

Known primer layer etc are included additional layer, opaquing layer, protective topcoat layer when the dye receiving layer, reflective printing in order to receive for example mobile dye image is desired and in photothermographic technology in the recording material in this invention it is possible.

recording material of this invention image formation is possible with only recording material one layer, it is desirable, functional layer which is necessary for image-receiving layer or other image formation doesnot become another material, it is desirable.

【0176】

recording material of this invention is good being developed with whatever method, but temperature rise doing recording

録材料を昇温して現像される。

好ましい現像温度としては 80~250 deg C であり、さらに好ましくは 100~140 deg C である。

現像時間としては 1~180 秒が好ましく、10~90 秒がさらに好ましい。

【0177】

本発明の記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。

また、半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いることもできる。

【0178】

本発明の記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。

この干渉縞発生防止技術としては、特開平 5-113548 号などに開示されているレーザー光を記録材料に対して斜めに入光させる技術や、WO95/31754 号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0179】

本発明の記録材料を露光するには SPIE vol.169 Laser Printing 116-128 頁(1979)、特開平 4-51043 号、WO95/31754 号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0180】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例-1

《PET 支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中 25 deg C で測定)の PET を得た。

これをペレット化して 130 deg C で 5 時間乾燥し

material which usually is exposed to imagewise it is developed.

With 80~ 250 deg C, furthermore it is a preferably 100~140 deg C as desirable developing temperature.

1 - 180 second are desirable as developing time, 10 - 90 second furthermore are desirable.

【0177】

recording material of this invention is good being exposed with whatever method, but laser light is desirable as exposure light source.

gas laser, YAG laser, dye laser, semiconductor laser etc is desirable with this invention as laser light.

In addition, it is possible also to use semiconductor laser and second harmonic-generating element etc.

【0178】

recording material of this invention has when exposing is low, there is a tendency which interference fringe is easy to occur.

As this interference fringe prevention technology, method which utilizes multiple modes laser which is disclosed in technology and WO 95/31 754 number etc which entrance light made inclination vis-a-vis recording material has been known laser light which is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-113548 number etc, these technology are used, is desirable .

【0179】

recording material of this invention is exposed, as SPIE vol.169 laser Printing 116-128 page (1979), disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 51043 number and WO 95/31 754 number etc, in order for laser light to be piled up, it exposes, scan line that tries it is not visible it is desirable .

【0180】

【Working Example(s)】

Below, this invention is explained concretely with Working Example .

Working Example-1

PET of inherent viscosity IV=0.66 (It measures with 25 deg C in phenol/tetrachloroethane=6/4 (weight ratio)) was acquired making use of [Compilation of PET support] terephthalic acid and ethyleneglycol, in accordance with conventional method.

pelletizing doing this, with 130 deg C 5 hours after drying,

た後、300 deg C で溶融後 T 型ダイから押し出しで急冷し、熱固定後の膜厚が 175 μ m になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0181】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンタ-で 4.5 倍に横延伸を実施した。

この時の温度はそれぞれ、110 deg C、130 deg C であった。

この後、240 deg C で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4%緩和した。

この後テンタ-のチャック部をスリットした後、両端にナル加工を行い、4kg/cm² で巻き取り、厚み 175 μ m のロールを得た。

【0182】

《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20m/分で処理した。

この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には 0.375kV \cdot A \cdot 分/m² の処理がなされていることがわかった。

この時の処理周波数は 9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6mm であった。

【0183】

《下塗り支持体の作成》

(下塗り塗布液 A の調製)ポリエステル共重合体水分散物ペスレジン A-515GB(30wt%、高松油脂(株)製)200ml にポリスチレン微粒子(平均粒径 0.2 μ m)1g、界面活性剤 I(1wt%)20ml を添加し、これに蒸留水を加えて 1000ml として下塗り塗布液 A とした。

【0184】

(下塗り塗布液 B の調製)蒸留水 680ml にスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(重量比)、濃度 30wt%、)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径 2.5 μ m)0.1g を添加し、更に蒸留水を加えて 1000ml として下塗り塗布液 B とした。

【0185】

(下塗り塗布液 C の調製)イナートゼラチン 10g を蒸留水 500ml に溶解し、そこに特開昭 61-20033

with 300 deg C after melting extrusion doing from T type die, quench it did, it drew up undrawn film of kind of thickness where film thickness after the heat-set becomes 175;mu m.

【0181】

In 3.3 times longitudinal draw, with tenter transverse drawing was executed next in 4.5 times this, making use of roll where perimeter speed differs.

temperature of this time respectively was 110 deg C, 130 deg C.

After this, with 240 deg C with same temperature as this of 20 second heat-set later 4% it eased in horizontal direction.

After slit doing chuck part of tenter after this, knurling was done in both ends, roll of windup, thickness 175 ;mu m was acquired with 4 kg/cm².

【0182】

It treated with 20 m/min making use of [surface corona treatment] Piller Co. make solid state corona discharge machine 6 KVA model, the both surfaces of support in under room temperature.

From reading of current, voltage of this time, treatment of 0.375 kV \cdot A \cdot min/m² has done to support, understood.

As for treatment frequency of this time as for 9.6 KHz, electrode and gap clearance of dielectric roll they were 1.6 mm.

【0183】

[Compilation of undercoating support]

(Manufacturing undercoating coating solution A) polyester copolymer aqueous dispersion Pes resin A-515 GB (30 wt%, Takamatsu Yushi Kogyosho, Y.K. (DB 70-975-2232) make) polystyrene fine particle (average particle diameter 0.2 ;mu m) 1 g, boundary surfactant I (1 wt%) it added 20 ml to 200 ml, it made undercoating coating solution A in this as 1000 ml including distilled water.

【0184】

styrene-butadiene copolymer aqueous dispersion (styrene/butadiene/itaconic acid=47/50/3 (weight ratio), concentration 30 wt%,) 200 ml, polystyrene fine particle (average particle diameter 2.5 ;mu m) it added 0.1 g to (Manufacturing undercoating coating solution B) distilled water 680 ml, it made undercoating coating solution B as 1000 ml furthermore including distilled water.

【0185】

It melted (Manufacturing undercoating coating solution C) inert gelatin 10g in distilled water 500 ml, aqueous dispersion

号明細書記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40wt%)40g を添加して、これに蒸留水を加えて 1000ml にして下塗り塗布液 C とした。

【0186】

(下塗り支持体の作成)上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液 A をバーコーターでウェット塗布量が 5ml/m² になるように塗布して 180 deg C で 5 分間乾燥した。

乾燥膜厚は約 0.3 μm であった。

次いでこの裏面(バック面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液 B をバーコーターでウェット塗布量が 5ml/m²、乾燥膜厚が約 0.3 μm になるように塗布して 180 deg C で 5 分間乾燥し、更にこの上に下塗り塗布液 C をバーコーターでウェット塗布量が 3ml/m²、乾燥膜厚が約 0.03 μm になるように塗布して 180 deg C で 5 分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0187】

《有機酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名 Edenor C22-85R)44.0g、蒸留水 730ml、tert-ブタノール 60ml を 79 deg C で攪拌しながら 1N-NaOH 水溶液 117ml を 55 分かけて添加し 240 分反応させた。

次いで、硝酸銀 19.2g の水溶液 112.5ml を 45 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置し、30 deg C に降温した。

その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が 30 μS/cm になるまで水洗した。

こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分 100g 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)7.4g および水を添加し、全量を 385g としてからホモミキサーにて予備分散した。

【0188】

次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス インターナショナル カレコーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用)の圧力を 1750kg/cm² に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物 B を得た。

of tin oxide-antimony oxide composite fine particle which there is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 20033 specification (40 wt%) adding 40 g, it made undercoating coating solution C in this to 1000 ml including distilled water.

【0186】

After administering (Compilation of undercoating support) above-mentioned corona treatment, in order with the bar coater for wet coating amount to become 5 ml/m², coating fabric doing the undercoating coating solution A, 5 min it dried with 180 deg C.

dry film thickness was approximately 0.3;mu m.

Next, after administering corona treatment to this rear surface (back surface), in order with bar coater wet coating amount for 5 ml/m², dry film thickness to become approximately 0.3;mu m, coating fabric doing undercoating coating solution B, 5 min it dries with 180 deg C, Furthermore on this in order with bar coater wet coating amount for 3 ml/m², dry film thickness to become approximately 0.03;mu m, coating fabric doing, 5 min drying undercoating coating solution C with 180 deg C, it drew up undercoating support.

【0187】

While [Manufacturing organic acid silver salt dispersion] Henkel Co. make behenic (docosanoic) acid (tradename Eden or C22-85R) 44.0 g, distilled water 730 ml, t-butanol 60 ml with 79 deg C, 55 min applying 1 N-NaOH aqueous solution 117 ml, it added and 240 min reacted.

Next, 45 second applying aqueous solution 112.5 ml of silver nitrate 19.2g, it added, 20 min left that way, cooling made 30 deg C.

After that, solid component was filtered with suction filtration, solid component was done until conductivity of water filtration becomes 30;mu S/cm, water wash.

In this way, solid component which is acquired, without drying, polyvinyl alcohol (tradename: PVA-205) to add 7.4 g and water vis-a-vis handling, dry solid fraction 100g suitable wet cake as wet cake, with entire amount as 385 g after preparatory it dispersed with homogenizer.

【0188】

Next adjusting pressure of dispersing machine (tradename: Microfluidizer M-110 S-EH, Microfluidics * international * corporation make and G10Z interaction chamber use) in 1750 kg/cm², three times it treated starting liquid of preparatory dispersion being completed, acquired silver behenate dispersion B.

こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 0.04 μm 、平均長径 0.8 μm 、変動係数 30%の針状粒子であった。

粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製 MasterSizerX にて行った。

冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0189】

《還元剤の 25wt%分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン 100g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバール MP203 の 20wt%水溶液 80g に水 220g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 1000g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 3 時間分散し還元剤分散物を得た。

こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径 0.65 μm であった。

【0190】

《メルカプト化合物の 20wt%分散物の調製》3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール 80g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバール MP203 の 20wt%水溶液 40g に水 280g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 15 時間分散しメルカプト分散物を得た。

こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径 0.54 μm であった。

【0191】

《有機ポリハロゲン化合物の 30wt%分散物の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン 48g と 3-トリプロモメチルスルホニル-4-フェニル-5-トリデシル-1,2,4-トリアゾール 48g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバール MP203 の 20wt%水溶液 48g に水 224g を添加し良く混合してスラリーとした。

In this way, silver behenate particle which is included in silver behenate dispersion which is acquired was needle particle of average minor diameter 0.04 μm , average major diameter 0.8 μm , variance 30%.

It measured particle size, with Malvern Instruments Ltd. make MasterSizerX.

cooling operation helical tube type heat exchanger on front and back of interaction chamber each is mounted, it set to desired dispersion temperature by fact that temperature of coolant is adjusted.

【0189】

[Manufacturing 25 wt% dispersion of reductant] 1 and 1-bis (2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) - 3, 5 and 5-trimethyl hexane 100g and Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make it added water 220 g to 20 wt% aqueous solution 80g of modified polyvinyl alcohol Poval MP203 and mixed well and made slurry.

Preparing zirconia beads 1000g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 3 hours dispersed with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired reductant dispersion.

In this way, reductant particle which is included in reductant dispersion which is acquired was average particle diameter 0.65 μm .

【0190】

[Manufacturing 20 wt% dispersion of mercapto compound] 3-mercapto-4-phenyl-5-heptyl-1,2,4-triazole 80g and Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make it added water 280 g to 20 wt% aqueous solution 40g of modified polyvinyl alcohol Poval MP203 and mixed well and made slurry.

Preparing zirconia beads 800g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 15-hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired mercapto dispersion.

In this way, mercapto compound particle which is included in mercapto compound dispersion which is acquired was average particle diameter 0.54 μm .

【0191】

[Manufacturing 30 wt% dispersion of organic poly halogen compound] tribromo methylphenyl sulfone 48g and 3-tribromo methyl sulfonyl-4-phenyl-5-tridecyl-1,2,4-triazole 48g and Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make it added water 224 g to 20 wt% aqueous solution 48g of modified polyvinyl alcohol Poval MP203 and mixed well and made slurry.

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 5 時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。

こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径 0.70 μm であった。

【0192】

《本発明の化合物 I-3 10wt%分散物の調製》本発明の化合物 I-3;80g とクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバール MP203 の 20wt%水溶液 64g に水 176g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 5 時間分散し本発明の化合物 I-3 分散物を得た。

こうして得た本発明の化合物 I-3 の微粒子分散物に含まれる本発明の化合物 I-3 粒子は平均粒径 0.65 μm であった。

その他の本発明の一般式(I)で表される化合物の微粒子分散物も同様に調製した。

【0193】

《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》6-イソプロピルフタラジン 26g をメタノール 100ml に溶解して使用した。

【0194】

《顔料の 20wt%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60 を 64g と花王(株)製デモール N を 6.4g に水 250g を添加し良く混合してスラリーとした。

平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4G サンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて 25 時間分散し顔料分散物を得た。

こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0.21 μm であった。

【0195】

《ハロゲン化銀粒子 1 の調製》蒸留水 1421cc に 1wt%臭化カリウム溶液 6.7cc を加え、さらに 1N

Preparing zirconia beads 800g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 5 -hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired organic poly halogen compound dispersion.

In this way, poly halogen compound particle which is included in poly halogen compound dispersion which is acquired was average particle diameter 0.70 μm .

【0192】

compound I-3;80g and Kuraray Co. Ltd. of [Manufacturing compound I-3 10 wt% dispersion of this invention] this invention (DB 69-053-6750) make it added water 176 g to 20 wt% aqueous solution 64g of modified polyvinyl alcohol Poval MP203 and mixed well and made slurry.

Preparing zirconia beads 800g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 5 -hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired compound I-3 min scattering ones of this invention.

In this way, compound I-3 particle of this invention which is included in fine particle dispersion of compound I-3 of this invention which is acquired was average particle diameter 0.65 μm .

It manufactured also fine particle dispersion of compound which is displayed with General Formula (I) of other this invention in same way.

【0193】

[Manufacturing methanol solution of phthalazine compound] Melting 6 -isopropyl phthalazine 26g in methanol 100 ml, you used.

【0194】

64 g and Kao Corporation (DB 69-053-5703) make Demole N to add water 250 g to 6.4 g, mixing well, it designated [Manufacturing 20 wt% dispersion of pigment] C.I. Pigment Blue 60 as slurry.

Preparing zirconia beads 800g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 25 -hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make) and acquired pigment dispersion.

In this way, pigment particle which is included in pigment dispersion which is acquired was average particle diameter 0.21 μm .

【0195】

While agitating in stainless steel reaction kettle which titanium coating does liquid which furthermore 1 N nitric acid

硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応釜中で攪拌しながら、35 deg C に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液 a1 と臭化カリウム 32.6g を蒸留水にて容量 200cc に希釈した溶液 b1 を準備し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 a1 の全量を一定流量で1分間かけて添加した。

(溶液 b1 は、コントロールダブルジェット法にて添加)その後 3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 3wt% 水溶液を 36cc 添加した。

その後、再び溶液 a1 を蒸留水希釈して 317.5cc にした溶液 a2 と、溶液 b1 に対して最終的に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸ニカリウムを溶解し液量を溶液 b1 の 2 倍の 400cc まで蒸留水希釈した溶液 b2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液 a2 を 10 分間かけて全量添加した。

(溶液 b2 は、コントロールダブルジェット法で添加)その後 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの 0.5wt%メタノール溶液を 50cc 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に上げてから 1N 硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5g を加えて 1N の水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2 に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

[0196]

できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.031 μ m、球相当径の変動係数 11%の純臭化銀粒子である。

粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて 85%と求められた。

[0197]

上記乳剤を攪拌しながら 50 deg C に昇温し、N,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの 0.5wt%メタノール溶液を 5cc とフェノキシエタノールの 3.5wt%メタノール溶液 5cc を加え、1 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。

adds 8.2 cc, phthalated gelatin 21.8g to [Manufacturing silver halide particle 1] distilled water 1421 cc including 1 wt% potassium bromide solution 6.7 cc, while maintaining liquid temperature at 35 deg C, solution a1 and potassium bromide 32.6g which are diluted in 159 cc including distilled water preparing solution b1 which with distilled water is diluted in volume 200 cc in silver nitrate 37.04g, with controlled double jet method maintaining pAg in 8.1, 1 minute applying total amount of solution a1 with constant flow, it added.

(It adds solution b1, with controlled double jet method) After that hydrogen peroxide water solution of 3.5 wt% was added 30 cc, furthermore 3 wt% aqueous solution of benzimidazole were added 36 cc.

After that, again, distilled water diluting solution a1 in order to become the finally per mole of silver 1×10^{-4} mole, vis-a-vis solution a2 and solution b1 which it makes 317.5 cc while melting dipotassium hexachloroiridate and after all with controlled double jet method, maintaining the pAg in 8.1 liquid volume distilled water making use of solution b2 which is diluted 2-fold to 400 cc of solution b1, 10 min applying solution a2 with constant flow, total amount it added.

(It adds solution b2, with controlled double jet method) After that 2-mercapto-5-methyl benzimidazole 50 cc to add 0.5 wt% methanol solution, after furthermore increasing pAg to 7.5 with silver nitrate, you adjusted pH 3.8 making use of 1 N sulfuric acid and stopped agitation, did settling/desalting/water wash step, adding the sodium hydroxide of 1 N including deionized gelatin 3.5g, adjusting pH 6.0, pAg 8.2, you drew up silver halide dispersion.

[0196]

particle in silver halide emulsion which is completed is pure silver bromide particle of variance 11% of average sphere-equivalent diameter 0.031 μ m, sphere-equivalent diameter.

particle size etc sought from average of 1000 particle making use of the electron microscope.

(100) surface ratio of this particle 85% was sought making use of Kubelka Munk method.

[0197]

While agitating above-mentioned emulsion, 3×10^{-5} mole it added benzene thio sodium sulfonate 1 min later vis-a-vis silver 1 mole temperature rise it made 50 deg C, 0.5 wt% methanol solution of N,N'-dihydroxy-N'',N''-diethyl melamine including 5 cc and 3.5 wt% methanol solution 5 cc of phenoxy ethanol.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

さらに 2 分後分光増感色素 1 の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀 1 モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに 2 分後テルル化合物を銀 1 モル当たり 5×10^{-5} モル加えて 50 分間熟成した。

熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子 1 を作成した。

【0198】

《ハロゲン化銀粒子 2 の調製》水 700ml にフタル化ゼラチン 22g および臭化カリウム 30mg を溶解して温度 35 deg C にて pH を 5.0 に合わせた後、硝酸銀 18.6g および硝酸アンモニウム 0.9g を含む水溶液 159ml と臭化カリウムおよび沃化カリウムを 92:8 のモル比で含む水溶液を pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。

ついで、硝酸銀 55.4g および硝酸アンモニウム 2g を含む水溶液 476ml および 1 リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸ニカリウムと 1 モルの臭化カリウムを含む水溶液 pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 30 分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン 1g を添加し、さらに pH を下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。

その後、フェノキシエタノール 0.1g を加え、pH 5.9、pAg 8.2 に調整し沃臭化銀粒子(沃素含量コア 8 モル%、平均 2 モル%、平均サイズ 0.05 μ m、投影面積変動係数 8%、{100}面比率 88% の立方体粒子)の調製を終えた。

【0199】

こうして得たハロゲン化銀粒子を 60 deg C に昇温して銀 1 モル当たりチオ硫酸ナトリウム 85 μ モルと 2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレンドを 1.1×10^{-5} モル、 1.5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120 分間熟成した後 40 deg C に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素 1 と 5×10^{-4} モルの 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し 30 deg C に急冷してハロゲン化銀乳剤 2 を得た。

【0200】

《乳剤層塗布液の調製》

(乳剤層塗布液 No.1)上記で得た有機酸銀分散物 100g、ポリビニルアルコール PVA-205(クラレ

Furthermore per mole of silver, 5×10^{-3} mole it added solid dispersion (gelatin aqueous solution) of spectral sensitizing pigment 1 of 2 min, later furthermore per mole of silver 5×10^{-5} mole added tellurium compound of 2 min and later 50 min matured.

per mole of silver 1×10^{-3} mole adding 2-mercapto-5-methyl benzimidazole to just before maturity end, it lowered the temperature, ended chemical sensitization and drew up silver halide particle 1.

【0198】

Melting phthalated gelatin 22g and potassium bromide 30 mg in [Manufacturing silver halide particle 2] water 700 ml, after adjusting pH to 5.0 with temperature 35 deg C, while maintaining aqueous solution 159 ml which includes silver nitrate 18.6g and ammonium nitrate 0.9g and aqueous solution which 92: includes potassium bromide and potassium iodide with mole ratio of 8 at pAg 7.7 10 min applying with controlled double jet method, it added.

Next, while in aqueous solution 476 ml and 1 liter which include silver nitrate 55.4g and the ammonium nitrate 2g maintaining at dipotassium hexachloroiridate of 1×10^{-5} mole and aqueous solution pAg 7.7 which includes potassium bromide of 1 mole 30 min applying with controlled double jet method, after adding, to add 4

-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 1g, furthermore lowering pH and coagulation and settling doing it did desalting.

After that, you adjusted pH 5.9, pAg 8.2 including phenoxy ethanol 0.1 g, finished manufacturing silver bromoiodide particle (cube particle of iodine content core 8 mole %, average 2 mole %, average size 0.05 μ m, projected surface area variance 8%, {100} surface ratios 88%).

【0199】

In this way, temperature rise designating silver halide particle which is acquired as 60 deg C, per mole of silver sodium thiosulfate 85 μ mole and 2, 3, 4, 5 and 6 -pentafluorophenyl biphenyl phosphine selenide it added the tellurium compound, chloroauric acid 3.5×10^{-8} mole, thiocyanate 2.7×10^{-4} mole of 1.1×10^{-5} mole, 1.5×10^{-5} mole, 120 min after maturing, after quench making 40 deg C, spectral sensitizing pigment 1 of 1×10^{-4} mole and 5×10^{-4} mole it added 2-mercapto-5-methyl benzimidazole and quench made 30 deg C and acquired silver halide emulsion 2.

【0200】

[Manufacturing emulsion layer coating solution]

20 wt% aqueous solution 5g of organic acid silver salt dispersion 100g, polyvinyl alcohol PVA-205 (Kuraray Co.

(株)製の20wt%水溶液5gを混合し40 deg Cに保った中へ、上記25wt%還元剤分散物25.4g、表1記載の本発明の化合物、顔料 C.I. Pigment Blue 60 の20wt%水分散物を1.2g、有機ポリハロゲン化合物30wt%分散物11.5g、メルカプト化合物20wt%分散物3.5gを添加した。

その後、40 deg Cに保温した限外濾過(UF)精製したSBRラテックス40wt%を110gを添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6mlを添加し有機酸銀含有液を得た。

また、ハロゲン化銀粒子1を5gとハロゲン化銀粒子2を5g事前によく混合し塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量1.4g/m²となるように送液した。

【0201】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40 deg C(No.1ローター)で85[mPa·s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25 deg Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa·s]であった。

【0202】

なお、UF精製したSBRラテックスは以下のようを得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。

この時ラテックス濃度は40wt%であった。

(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)平均粒径0.1μm、25 deg C60%RH下の平衡含水率0.6wt%、濃度45wt%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40wt%)を25 deg Cにて測定)、pH8.2

【0203】

Ltd. (DB 69-053-6750) make) which is acquired at (emulsion layer coating solution No.1) description above were mixed and while maintaining at 40 deg C to, 20 wt% aqueous dispersion of compound, pigment C.I. Pigment Blue 60 of this invention which is stated in above-mentioned 25 wt% reductant dispersion 25.4g, Table 1 1.2 g, organic poly halogen compound 30 wt% dispersion 11.5g, mercapto compound 20 wt% dispersion 3.5g were added.

After that, ultrafiltration (UF) which temperature-holding is made 40 deg C after adding 110 g, fully agitating SBR latex 40 wt% which was refined, methanol liquid of phthalazine compound it added 6 ml and acquired organic acid silver salt containing liquid.

In addition, silver halide particle 1 5 g it mixed 5 g and silver halide particle 2 in advance and well immediately before coating fabric mixed with the organic acid silver salt containing liquid with static mixer and manufactured emulsion layer coating solution and in order that way to become coated silver amount 1.4g/m² to coating die, liquid transport it did.

【0201】

viscosity of above-mentioned emulsion layer coating solution measuring with B type viscometer of the Tokyo Keiki Kogyo Co. Ltd. (DB 69-097-7095), was 85 [mPa·s] with 40 deg C (No.1 rotor).

As for viscosity of coating solution with 25 deg C which use Rheometrics Far East KK make RFSFroude spectrometer shear rate 0. They were 1500, 220, 70, 40 and 20 [mPa·s] respectively 1, 1 and 10 and 100, in 1000 [1/second].

【0202】

Furthermore, UF like below it acquired SBR latex which was refined.

Until ionic conductivity 1.5 mS/cm ago, below-mentioned SBR latex those which with distilled water are diluted in 10 times making use of module, FS03-FC-FUY03A1 (dithane * membrane * system Ltd.) for UF-refining those which it diluted refined were used.

This time latex concentration was 40 wt%.

equilibrium moisture content 0.6 wt%, concentration 45 wt%, ionic conductivity 4.2 mS/cm under (SBR latex:-St (68)-Bu (29)-AA (3)- latex) average particle diameter 0.1 μm, 25 deg C60%RH (Toa Electronics Ltd. (DB 69-060-0192) make conductivity meter CM-30S you use measurement of ionic conductivity and measure latex starting liquid (40 wt%) with 25 deg C), pH 8.2

【0203】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

(中間層塗布液)ポリビニルアルコール PVA-205(クラレ(株)製)の 10wt%水溶液 772g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比 59/9/26/5/1)ラテックス 27.5wt%液 226g にエアロゾール OT(アメリカンサイアナミド社製)の 5wt%水溶液を 2ml、ベンジルアルコール 4g、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート 1g とベンゾイソチアゾリノン 10mg を加えて中間層塗布液とし、5ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40 deg C(No.1 ローター)で 21[mPa·s]であった。

【0204】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

(保護層第1層塗布液)イナートゼラチン 80g を水に溶解し、フタル酸の 10wt%メタノール溶液を 138ml、1N の硫酸を 28ml、エアロゾール OT(アメリカンサイアナミド社製)の 5wt%水溶液を 5ml、フェノキシエタノール 1g を加え、総量 1000g になるように水を加えて保護層第1層塗布液とし、10ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40 deg C(No.1 ローター)で 17[mPa·s]であった。

【0205】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

(保護層第2層塗布液)イナートゼラチン 100g を水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の 5%溶液を 20ml、エアロゾール OT(アメリカンサイアナミド社製)の 5wt%溶液を 16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 4.0 μm)25g、1N の硫酸を 44ml、ベンゾイソチアゾリノン 10mg に総量 1555g となるよう水を添加して、4wt%のクロムみょうばんを含有する水溶液 445ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを保護層第2層塗布液とし、10ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40 deg C(No.1 ローター)で 9[mPa·s]であった。

[Manufacturing emulsion surface intermediate layer coating solution]

It designated 5 wt% aqueous solution of aerosol OT (American Cyanamid Co. make) as intermediate layer coating solution in 10 wt% aqueous solution 772g, methyl methacrylate/styrene/2-ethylhexyl acrylate/hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid copolymer (Copolymerization weight ratio 59/9/26/5/1) latex 27.5 wt% liquid 226g of (intermediate layer coating solution) polyvinyl alcohol PVA-205 (Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make) including 2 ml, benzyl alcohol 4g, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono isobutanoate 1g and benzoisothiazolinone 10 mg, in order to become 5 ml/m², liquid transport it did to coating die.

viscosity of coating solution was 21 [mPa·s] with B type viscometer 40 deg C (No.1 rotor).

【0204】

[Manufacturing emulsion surface protective layer first layer coating solution]

It melted (protective layer first layer coating solution) inert gelatin 80g in water, 10 wt% methanol solution of phthalic acid sulfuric acid of 138 ml, 1N in order to become total weight 1000g including 5 ml, phenoxy ethanol 1g, it designated 5 wt% aqueous solution of 28 ml, aerosol OT (American Cyanamid Co. make) as protective layer first layer coating solution including water, in order to become 10 ml/m², liquid transport it did to coating die.

viscosity of coating solution was 17 [mPa·s] with B type viscometer 40 deg C (No.1 rotor).

【0205】

[Manufacturing emulsion surface protective layer second tier coating solution]

It melted (protective layer second tier coating solution) inert gelatin 100g in water, in order 5% solution of N-perfluorooctyl sulfonyl-N-propyl alanine potassium salt 5 wt% solution of 20 ml, aerosol OT (American Cyanamid Co. make) 16 ml, polymethylmethacrylate fine particle (average particle diameter 4.0 μm) 25g, sulfuric acid of 25 g, 1N to become the total weight 1555g in 44 ml, benzoisothiazolinone 10 mg, adding water, aqueous solution 445 ml which contains the chromium alum of 4 wt% it designated those which immediately before the coating fabric are mixed with static mixer as protective layer second tier coating solution, in order to become 10 ml/m², liquid transport it did to coating die.

viscosity of coating solution was 9 [mPa·s] with B type viscometer 40 deg C (No.1 rotor).

[0206]

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製)塩基プレカーサー化合物 64g、および花王(株)製界面活性剤デモール N 10g を蒸留水 246ml と混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallon サンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

[0207]

(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物 9.6g および p-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.8g を蒸留水 305ml と混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallon サンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

[0208]

(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン 16.5g、ポリアクリルアミド 9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 70g、上記染料の固体微粒子分散液 56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ $6.5\mu\text{m}$) 1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2g、着色染料化合物の 1wt% 水溶液 0.2g、 H_2O を 844ml 混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

[0209]

(バック面保護層塗布液の調製)容器を 40 deg C に保温しゼラチン 50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.2g、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 2.4g、t-オクチルフェノキシエタンスルホン酸ナトリウム 1g、ベンゾイソチアゾリノン 30mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ を 32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ を 64 mg、 H_2O を 950ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

[0210]

[化 20]

[0206]

[Manufacturing back surface coating solution]

(Manufacturing solid fine particle dispersed liquid of base precursor) base precursor compound 64g, and Kao Corporation (DB 69-053-5703) make boundary surfactant Demole N 10g was mixed with distilled water 246 ml, mixed solution beads was dispersed making use of sand mill (1/4 Gallons sand grinder mill, Aimex Co. Ltd. make), solid fine particle dispersed liquid of base precursor of average particle diameter $0.2\mu\text{m}$ was acquired.

[0207]

(Manufacturing dye solid fine particle dispersed liquid) cyanine dye compound 9.6g and p- sodium alkylbenzene sulfonate 5.8g were mixed with distilled water 305 ml, mixed solution the beads was dispersed making use of sand mill (1/4 Gallons sand grinder mill, Aimex Co. Ltd. make) and dye solid fine particle dispersed liquid of average particle diameter $0.2\mu\text{m}$ was acquired.

[0208]

solid fine particle dispersed liquid 56 g, polymethylmethacrylate fine particle of solid fine particle dispersed liquid 70 g, above-mentioned dye of (Manufacturing antihalation layer coating solution) gelatin 16.5g, polyacrylamide 9.6g, above-mentioned base precursor (average particle size $6.5\mu\text{m}$) 1 wt% aqueous solution 0.2g, H_2O of 1.5 g, polyethylene sulfonic acid sodium 2.2g, coloring dye compound was mixed 844 ml and antihalation layer coating solution was manufactured.

[0209]

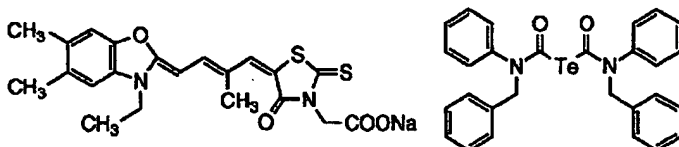
temperature-holding it designated (Manufacturing back surface protective layer coating solution) canister as 40 deg C and gelatin 50g, polystyrene sulfonic acid sodium 0.2g, N,N'-ethylene bis (vinyl sulfone acetamide) 2.4 g, t-octyl phenoxy ethoxy ethane sulfonic acid sodium 1g, benzoisothiazolinone 30 mg, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 32 mg, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 64 mg, H_2O , it designated SO_3Na as back surface protective layer coating solution.

[0210]

[Chemical Formula 20]

$$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \quad n=8.5$$

テルル化合物


$$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \right)_2$$
CCN(CC)Cc1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3cc(ccc3S(=O)(=O)[O-])[Na+]

[0211]

In support which administers [Compilation of thermal developing photosensitive recording material] above-mentioned undercoating antihalation layer coating solution solid component coating amount of solid fine particle dye became 0.04 g/m^2 , in order for gelatin coating amount to become 1 g/m^2 , simultaneous double layer coating did back surface protective layer coating solution, dried and after drawing up antihalation backing layer, in back surface and opposite surface from undercoating aspect with sequence of emulsion layer, intermediate layer, protective layer first tier, protective layer second tier simultaneous double layer

なお、バック面塗布後巻き取らずに乳剤面を塗布した。

【0212】

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。

引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18 deg C、湿球温度が12 deg Cの風を平均風速は7m/秒で30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30 deg C、湿球温度が18 deg Cの乾燥風を、穴からの吹き出し風速20m/秒で、200秒間吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。

【0213】

比較の感材試料として乳剤塗布液から本発明の一般式(I)の化合物だけを除去した感材試料1、そして感材試料1の乳剤塗布液に10wt%のフタル酸水溶液を55.0g添加した感材試料2を作成した。

【0214】

また、SBRラテックスの代わりにポリビニルアルコール(以降PVAと記す)、ポリマーA、Bを用いた感材試料を作成した。

各感材試料について下記評価を実施した結果を表1に示す。

【0215】

(写真性能の評価)647nmKrレーザー感光計(最大出力500mW)で法線に対して5度の斜度で試料を露光した後、試料を120 deg Cで15秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

測定の結果は、Dmin(カブリ)、感度(Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。

感度については試料3の感度を100とした。

【0216】

coating did with slide bead coating system, drew up specimen of thermal developing photosensitive recording material (sensitive material).

Furthermore, after back surface coating fabric without retracting, the emulsion surface was done coating fabric.

【0212】

It did coating fabric with speed 160 m/min, interval of coating die end and the support 392 Pa it set pressure of reduced pressure chamber to 0.18 mm, lowvis-a-vis atmospheric pressure.

With chilling zone which continues, drying drum temperature 18 deg C, warm drum temperature wind of 12 deg C 30 second you blow average air speed with 7 m/sec and apply, aftercooling coating solution, with drying zone of floating system of chord spread type, drying drum temperature 30 deg C, warm drum temperature with blowing out air speed 20 m/sec from hole, 200 second you blow dry air of 18 deg C, applying, volatilization of solvent in coating solution was done.

【0213】

sensitive material specimen 2 which 55.0 g adds phthalic acid aqueous solution of 10 wt% in emulsion coating liquid of sensitive material specimen 1, and sensitive material specimen 1 which remove just compound of the General Formula (I) of this invention from emulsion coating liquid as sensitive material specimen of comparison was drawn up.

【0214】

In addition, sensitive material specimen which polyvinyl alcohol (After PVA you inscribe.), uses polymer A, B in place of SBR latex was drawn up.

Result of executing below-mentioned evaluation concerning each sensitive material specimen is shown in Table 1.

【0215】

(evaluation of photographic performance) With 647 nm Krlaser sensitometer (maximum output 500 mW) after exposing of 5 degrees specimen with degree of slanted vis-a-vis normal, specimen 15 second treatments (Development) was done with 120 deg C, evaluation of image which is acquired was done with densitometer.

Dmin (fog), evaluation it did result of measurement, with the sensitivity (inverse of ratio of exposure dose which gives concentration which 1.0 is higher than Dmin).

sensitivity of specimen 3 was designated as 100 concerning sensitivity.

【0216】

(画像色調の評価)濃度1となる領域の画像色調を下記の基準で目視にて評価した。

◎・・・冷黒調。

○・・・微かに暖調であるが気にならない。

△・・・暖調であるが実用的に許容される。

×・・・著しく暖調であり不可。

【0217】

(強制経時保存性の評価)それぞれの感材試料を30.5cm×25.4cmに裁断し角を内径0.5cmのラウンドコーナーとし、25 deg C-50%RHの条件下1日放置し、試料それぞれ10枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密閉し、さらに35.1cm×26.9cm×3.0cmの化粧箱に入れ、50 deg Cで5日間経時した(強制経時)。

この試料と比較用に保存温度を4 deg Cとした以外は強制経時と同様にした試料とを写真性の評価と同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測定した。

経時保存性はカブリ増加として評価した。

(カブリ増加)=(強制経時試料のカブリ)-(比較試料のカブリ)カブリ増加が低いほど経時保存性が良好である。

【0218】

(光照射画像保存性評価)写真性評価と同様に露光現像した感材試料を、直射日光のあたるガラス窓の内側に張り付け1月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dminが変色し濃度が上がり不可。

【0219】

(暗熱画像保存性評価)写真性評価と同様に露光現像した感材試料を、遮光した条件下40 deg Cで1月間放置した後の画像の様子を下記の基

image color of domain which becomes (evaluation of image color) concentration 1 with the below-mentioned reference evaluation was done with visual.

**** cold black pitch.

0 *** it is a warm pitch faintly, but it does not become matter of concern.

It is a **** warm pitch, but in practical acceptable.

X *** it is considerable at warm pitch impossible.

【0217】

(evaluation of forced ageing conservation) It cut off respective sensitive material specimen in 30.5 cm X 25.4 cm and designated angle as round corner of internal diameter 0.5 cm, 1 day under condition of 25 deg C-50%RH left, specimen respectively 10-layer each, it closed airtight in sack which is produced with moisture-proof material furthermore inserted in cosmetic box of 35.1 cm X 26.9 cm X 3.0 cm, 5 day passage of time did with 50 deg C (forced ageing).

Other than designating storage temperature as 4 deg C in this specimen and one for comparison, it treated specimen which is made similar to forced ageing similarly as evaluation of photographic property, measured concentration of fog portion.

storage property over time evaluation did as fog increase.

(fog increase) = (fog of forced ageing specimen) - Extent storage property over time whose (fog of comparative sample) fog increase is low is satisfactory.

【0218】

In same way as (illumination image storage property evaluation) photographic property evaluation sensitive material specimen which exposure and development is done, was attached to inside of glass window where direct sunlight hits and one month after leaving, circumstances of image visual evaluation were done with the below-mentioned reference.

**** for most part there is not change.

0 *** there is a color change faintly, but it does not become matter of concern.

There is **** image part color change, but in practical acceptable.

X *** Dmin changes color and concentration rises, impossible.

【0219】

In same way as (dark thermal image storage property evaluation) photographic property evaluation with 40 deg C under condition which light blocking do sensitive material

準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dmin が変色し濃度が上がり不可。

[0220]

【表 1】

specimen which exposure and development is done, one month after leaving, circumstances of image visual evaluation were done with the below-mentioned reference.

**** for most part there is not change.

0 *** there is a color change faintly, but it does not become matter of concern.

There is **** image part color change, but in practical acceptable.

X *** Dmin changes color and concentration rises, impossible.

[0220]

[Table 1]

表1

感材試料 番号	本発明の化合物	バインダー	添加量 (mmol/m ²)	感度	カブリ	色調	強制露光時保存後の カブリ増加	光照射画像 保存性	暗熱画像 保存性	備考
1	なし	SBR	—	85	0.10	×	0.02	×	×	比較例
2	フタル酸	SBR	0.8	98	0.10	△	0.10	△	×	比較例
3	I-3	SBR	0.8	100	0.11	◎	0.00	○	○	本発明
4	I-3	SBR	1.6	101	0.10	◎	0.00	◎	◎	本発明
5	I-3	PVA	0.8	100	0.12	×	0.08	×	×	比較例
6	I-3	PVA	1.6	101	0.11	×	0.06	×	×	比較例
7	I-3	ポリマー-A	1.6	100	0.12	○	0.01	○	△	本発明
8	I-3	ポリマー-B	1.6	100	0.12	○	0.01	○	△	本発明
9	I-3	ポリマー-C	1.6	101	0.12	×	0.04	×	×	比較例
10	I-5	SBR	0.8	102	0.12	◎	0.00	○	○	本発明
11	I-5	SBR	1.6	105	0.12	◎	0.00	◎	◎	本発明
12	I-5	PVA	0.8	102	0.12	×	0.02	×	×	比較例
13	I-5	PVA	1.6	105	0.12	×	0.05	×	×	比較例
14	I-5	ポリマー-A	1.6	105	0.12	○	0.02	○	△	本発明
15	I-5	ポリマー-B	1.6	105	0.12	○	0.02	○	△	本発明
16	I-5	ポリマー-C	1.6	104	0.12	△	0.02	×	×	比較例
17	I-16	SBR	0.7	98	0.11	◎	0.01	◎	◎	本発明
18	I-24	SBR	0.7	97	0.08	◎	0.00	○	○	本発明
19	I-40	SBR	0.8	100	0.10	◎	0.00	◎	◎	本発明
20	I-49	SBR	0.8	100	0.10	◎	0.01	◎	◎	本発明

ポリマー-A: メチルメタクリレート/ブタジエン/イタコン酸(Methylmethacrylate/Butadiene/Itaconic acid)47.5/47.5/5(wt%)

ポリマー-B: エチルアクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸(Ethylacrylate/Methylmethacrylate/Methacrylic acid)50/50/5(wt%)

[0221]

実施例-2

本発明の化合物の添加層を変更して添加した以外は実施例-1と同様に感材試料を作成し、評価した。

評価結果を表2に示す。

[0222]

【表 2】

[0221]

Working Example-2

Modifying added layer of compound of this invention, other than adding, it drew up sensitive material specimen in same way as Working Example-1, evaluation did.

evaluation result is shown in Table 2.

[0222]

[Table 2]

表2

感材試料 番号	本発明の 化合物	バインダー	添加量 (mmol/m ²)	添加層	感度	カブリ	色調	強制経時保存後 のカブリ増加	光照射画像 保存性	暗熱画像 保存性	備考
31	フタル酸	SBR	0.8	乳剤層	98	0.10	△	0.10	△	×	比較例
32	I-3	SBR	0.8	バツ層	40	0.07	×	0.00	×	×	比較例
33	I-3	SBR	0.8	乳剤層	100	0.11	○	0.00	○	○	本発明
34	I-3	SBR	0.8	保護層 第2層	99	0.11	○	0.00	○	○	本発明
35	I-3	PVA	0.8	乳剤層	100	0.12	×	0.03	×	×	比較例
36	I-5	SBR	0.8	バツ層	60	0.07	×	0.00	×	×	比較例
37	I-5	SBR	0.8	乳剤層	102	0.12	○	0.00	○	○	本発明
38	I-5	SBR	0.8	保護層 第2層	102	0.12	○	0.01	○	○	本発明
39	I-5	PVA	0.8	乳剤層	102	0.12	×	0.02	×	×	比較例
40	I-16	SBR	0.7	バツ層	65	0.10	×	0.00	×	×	比較例
41	I-16	SBR	0.7	乳剤層	98	0.11	○	0.01	○	○	本発明
42	I-40	SBR	0.8	バツ層	63	0.10	×	0.00	×	×	比較例
43	I-40	SBR	0.8	乳剤層	100	0.10	○	0.00	○	○	本発明

【0223】

【発明の効果】

本発明により、高画質で、冷黒調な画像であり、画像形成前後の保存性、取り扱い性の良好な優れた記録材料を得た。

[0223]

[Effects of the Invention]

With this invention, with high image quality, cold black pitch with image, the satisfactory recording material of storage property, handling property approximately of image formation which is superior was obtained.

THIS PAGE BLANK (03/27/01)